



Undersøgelse af miljøvenlige dambrugshjælpestoffer til erstatning for formalin

Pedersen, Lars-Flemming

Publication date:
2010

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Pedersen, L-F. (2010). *Undersøgelse af miljøvenlige dambrugshjælpestoffer til erstatning for formalin*. DTU Aqua. DTU Aqua-rapport No. 218-2010
http://www.aqua.dtu.dk/Publikationer/Forskningsrapporter/Forskningsrapporter_siden_2008

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Undersøgelse af miljøvenlige dambrugs- hjelpestoffer til erstatning for formalin

Bedre styring og driftspraksis ved implementering af miljø-
venlige dambrugshjelpestoffer til erstatning for formalin



DTU Aqua rapport nr. 218-2010
Af Lars-Flemming Pedersen

Kolofon

Undersøgelse af miljøvenlige dambrugshjælpemidler til erstatning for formalin

Bedre styring og driftspraksis ved implementering af miljøvenlige dambrugshjælpemidler til erstatning for formalin

Af Lars-Flemming Pedersen

Maj 2010

DTU Aqua, Institut for Akvatiske Ressourcer

DTU Aqua-rapport nr. 218-2010

ISBN 978-87-7481-111-4

ISSN 1395-8216

Omslag: Peter Waldorff/Schultz Grafisk

Forsidefoto: Peter Jensen

Reference: Pedersen, L-F. (2010). Bedre styring og driftspraksis ved implementering af miljøvenlige dambrugshjælpemidler til erstatning for formalin. DTU Aqua-rapport nr. 218-2010. Institut for Akvatiske Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet, 52 p.

Ministeriet for Fødevarer,
Landbrug og Fiskeri



Den Europæiske
Fiskerifond

Den Europæiske Fiskerifond: Danmark og EU investerer i bæredygtigt fiskeri.

DTU Aqua-rapporter udgives af DTU Aqua, Institut for Akvatiske Ressourcer og indeholder resultater fra nogle af instituttets forskningsprojekter, studentspecialer, udredninger m.v. Fremsatte synspunkter og konklusioner er ikke nødvendigvis instituttets.

Rapportene kan hentes på DTU Aquas websted www.aqua.dtu.dk.

DTU Aqua reports are published by the National Institute of Aquatic Resources and contain results from research projects etc. The views and conclusions are not necessarily those of the Institute.

The reports can be downloaded from www.aqua.dtu.dk.

INDHOLDFORTEGNELSE

1	Forord	4
2	Sammenfatning	5
3	English abstract	7
4	Projektets formål	9
5	Indledning	10
6	Forsøgsplanlægning	12
7	Brintoverilteomsætning	
7.1	Effekt af temperatur og dosering	14
7.2	Omsætning ved varierende fisketæthed og vandkvalitet	16
7.3	Omsætning i behandlet akvakulturvand	18
7.4	Omsætning i vand med biofilter fra kommercielt anlæg	20
8	Brintoveriltes effekt på nitrifikationen	
8.1	Brintoverilte dosering i recirkulerede anlæg	24
8.2	Undersøgelse af brintoverilteeksponerede biofiltere	27
8.3	Effekt af brintoverilte på nitritomsætning i biofiltere	31
9	Brintoverilte-måle- og doseringsudstyr	
9.1	Indledende afprøvning af udstyr	34
9.2	Opretholdelse af forskellige brintoverilteniveauer	37
9.3	Dosering, monitorering og opretholdelse af brintoverilte i anlæg med fisk	39
10	Pereddikesyreomsætning	
10.1	Effekt af temperatur og dosering	41
10.2	Forsøg med redox og pereddikesyre	44
10.3	Øvrige forsøg med pereddikesyre	45
11	Konklusioner	47
12	Anbefalinger og perspektiver	50
13	Referencer	51

1. FORORD

Denne rapport omhandler en række forsøg med brugen af brint-overilte/hydrogen peroxid (HP) og pereddikesyre (PE) i forskellige akvakultur sammenhænge. Begge stoffer anses for mulige alternativer til erstatning for formaldehyd. Erfaringsgrundlaget i brugen af HP og PE er ikke tilstrækkeligt, og for at sikre en reel implementering af stofferne til vandbehandling og desinfektion i praktisk akvakultur er der behov for yderligere viden.

Forståelsen af mekanismerne bag omsætning af HP og PE er en af forudsætningerne for at sikre en effektiv behandling. En behandling er ineffektiv hvis der underdoseres, ligesom overdosering er uønsket da det dels er fordyrende og dels indebærer risiko for beskadigelse af fisk eller biofilter.

Rapporten består af en række særskilte undersøgelser, der hver især kort er beskrevet. Forsøgene er overvejende udført med brintoverilte i ren form, men indeholder også undersøgelse af pereddikesyre i form af PerAquaPlus og Inci-maxx Aquatic. På baggrund af resultaterne er der fremsat samlede konklusioner og anbefalinger til fremtidige indsatsområder.

Projektet ” Bedre styring og driftspraksis ved implementering af miljøvenlige dambrugshjælpemidler til erstatning af formalin” blev bevilget af Miljøstyrelsen i foråret 2009 med 50 % finansiering, med efterfølgende 50 % finansiering via EFF midler (EU/Danske stat) pr 1. juli 2010. Der takkes hermed for bevillingerne.

Tak til Ole M. Larsen, Erik Poulsen og Jesper Knudsen for pasning af fisk og forsøgsfaciliteter, Ulla Sproegel, Dorthe Frandsen og Brian Møller for laboratorie assistance (alle DTU Aqua, Hirtshals), samt Troels F. Christiansen (ElectroCell A/S) for aktiv medvirken. Endvidere tak til Niels Henrik Henriksen (Dansk Akvakultur) og Per B. Pedersen (DTU Aqua) for kommentarer til rapporten.

2. SAMMENFATNING

Med afsæt i en række forskellige forsøg afdækker denne rapport mekanismer for omsætning af brintoverilte og pereddikesyre i akvakultursammenhænge.

Undersøgelserne viser sammenhænge og størrelsesordener for omsætningen af disse let-nedbrydelige hjælpestoffer, og omfatter afprøvning af tekniske løsninger til måling og opretholdelse af stofkoncentrationer ved vand-desinfektion.

Vandbehandling med lave doser af hydrogen peroxid (HP) kan vise sig at være en effektiv metode til at bekæmpe parasitter i akvakultur. En lav behandlingsdosis nedsætter risikoen for at beskadige fiskene og påvirke biofiltre negativt og reducerer helt eller delvis eventuelle miljøeffekter.

Ved at recirkulere vandet øges kontakttiden, og såfremt en given minimumskoncentration kan opretholdes under hele behandlingsperioden kan der opnås en effektiv vandbehandling

Forsøgene viste, at omsætningen af HP er betydelig og udelukkende påvirket af den mikrobielle forekomst og aktivitet; doseringsmængden, mængden af organisk materiale og vandtemperaturen er alle parametre der øger den initiale omsætning af HP.

Initiale omsætningsrater i vandfasen fra 2 til 8 mg HP i timen med halveringstider på mindre end 1 time indebærer, at længerevarende behandlinger kan være vanskelige. Afprøvning af online HP måle og doseringsudstyr (HP sensor og feedback dosering) viste, at det er teknisk muligt at dosere kontinuerligt og opretholde lave koncentrationer over længere perioder.

Undersøgelser af brintoverilte eksponering af biofiltre (biofilter elementer i *bench scale* forsøg eller dosering med HP i pilot skala anlæg) viste, at anlæggets belastningsgrad og biofilm tykkelse øgede omsætningsraterne for HP og gjorde filtrene relativ mere robuste. Ved indfodring og belastningsgrader, der er betydelig mindre sammenlignet med kommercielle anlæg, blev det vist, at biofiltre eksponeret for 15 mg/l HP i 30 minutter ikke nedsatte nitrifikationsevnen nævneværdig. Ved øget kontakttid på hhv. én og tre timer blev der imidlertid observeret signifikant nedsat nitritomsætningsrater, hvilket viser at behandlingsråderummet for HP i anlæg med biofiltre er relativt snævert.

Pereddikesyre (PE) omsætningen er i mindre omfang styret af temperaturen, men omsættes med høj hastighed ved tilstedeværelsen af organisk materiale. Online redox monitorering ved brug af PE viste sig ikke umiddelbar egnet som indikator for koncentrationen af PE. Redox målinger kan derimod benyttes som indikator for mængden og styrken af tilsat hjælpestof.

På spørgsmålet om man kan bruge HP eller PE frem for formalin til vandbehandling i akvakultur er svaret fortsat nuanceret. I visse situationer forekommer det oplagt og teknisk muligt, i andre situationer synes det fortsat risikabelt. Med de høje omsætningsrater for begge stoffer vil langt hovedparten af det tilførte hjælpestof kunne omsættes på anlægget inden udledning.

Det teoretiske erfaringsgrundlag med brug af især HP er øget med indeværende rapport, men erfaringer fra praktisk dambrugsdrift er fortsat beskedent, sammenlignet med erfaringsgrundlaget for brugen af formalin.

3. ABSTRACT

Investigations on environmental benign therapeutic agents to replace formalin

This report describes mechanisms of hydrogen peroxide (HP) and peracetic acid (PAA) decomposition based on different experiments with simulated water treatment in aquaculture systems. Parameter testing and orders of decomposition magnitude for these easy degradable therapeutic agents are described, and technical solutions to monitor and regulate effective treatment concentrations are tested.

Low dose HP water treatment is likely to be an effective method to control aquaculture parasites. This practice reduces the risk of negatively affecting the fish or the performance of the nitrifying biofilter, and it will reduce potential environmental deterioration. In recirculating systems prolonged contact time can be achieved and efficient water disinfection can be reached if a desired minimum effect concentration is maintained.

The experiments showed a pronounced HP degradation, mainly caused by microbial abundance and their activity. The initial decomposition rates of HP are positively correlated to the initial HP concentration, the amount of organic matter and water temperature.

Initial removal rates in the water phase from 2 mg HP/l up to 8 mg HP/l and with resulting half-lives at less than one hour pose a challenge to prolonged treatments. Testing of an online HP monitoring and HP regulation device (HP sensor and feedback dosage) showed that it was technically feasible to measure and automatically apply HP and thereby maintain a constant low HP concentration.

Investigations of HP exposed biofilters (either biofilter elements in transferred to bench scale experiments or HP dosage to pilot scale RAS) showed, that loading rate and biofilm thickness increased HP removal rates and lead to more robust biofilters after chemical exposure. At feeding intensities and biofilter hydraulic loadings significantly lower than at commercial RAS, it was found that an exposure of 15 ppm HP at 30 minutes did not affect biofilter performance compared to unexposed RAS. At elevated contact time of either one or three hours with the same concentration of 15 ppm, significantly reduced nitrite oxidation was observed, stressing the fact that treatment margin in RAS is relatively narrow.

Peracetic acid decay is only to a minor degree influenced by water temperature, but presence of organic matter increases the removal rate ($T^{1/2} \ll \frac{1}{2}$ hour). Online redox measurements in the presence of PAA were found not to be indicative of PAA concentration. Redox readings could, however, be used as an indicator of the quantity of active PAA applied.

Whether HP or PAA can replace formalin is still an open question. In certain situations it seems straight forward and technically feasible, whereas in others it is still associated with risk of unwanted side effects. Considering the fast removal rates for both chemicals, the majority of added chemical will be degraded on site prior to discharge.

The theoretical knowledge of HP application in particular has increased based on the present report: However, empirical experience from practical fish farming is still modest compared to the vast amount of knowledge regarding the use of formalin.

4. PROJEKTETS FORMÅL

Projektets formål var at skaffe ny viden, der kan tilskynde til øget brug af HP frem for vandbehandling med formalin. Ved at forstå mekanismerne og størrelsesordenen af omsætningen af HP, og belyse effekterne af HP på målorganismer samt eventuelle bivirkninger på fisk og biofiltre forventes det, at effektive og mere sikre behandlingsrutiner kan identificeres.

Det var også projektets formål at afprøve og overføre teknisk viden fra svømmebads-industrien, der på en lang række områder allerede benytter vandrensings-teknologier, der sandsynligvis med fordel kan overføres til akvakultur sektoren. I denne sammenhæng især monitoring, eksempelvis brug af redox- og HP-sensorer koblet til automatisk HP dosering, med mulighed for styring og opretholdelse af en ønskelig behandlings-koncentration over en længere periode.

Anvendelse af HP kombineret med HP-sensorer kan sandsynligvis åbne nye muligheder for oprettelse af lave koncentrationer frem for nuværende metoder med puls dosering ved højere koncentrationer. Projektet indeholder også undersøgelse af PE, blandt andet temperaturens betydning samt afprøvning af metoder til monitoring af PE under behandling.

5. INDLEDNING

Dansk Akvakultur har tidligere meldt ud, at brugen af formalin ønskes udfaset (DA, 2008). Dette dels som følge af arbejdssikkerhedsmæssige hensyn og dels fordi den nuværende praksis ved vandbehandling med formalin på visse anlæg har vist sig at kunne medføre betydelig udledning til recipienten (DMU, 2008). Formalin anvendes, da det bredspektret og effektivt kan eliminere patogene organismer såsom hud- og gælleparasitter ved koncentrationer, der ikke påvirker fiskene negativt. Da biofiltrenes funktion ligeledes kan opretholdes under og efter normal vandbehandling med formalin og det faktum at det praktiske erfaringsgrundlag er stort, anvendes stoffet med en betydelig driftsmæssig sikkerhed. Da den nuværende praksis for vanddesinfektion med formalin imidlertid må ændres, er der et stort behov for at undersøge alternative hjælpestoffer der måtte have samme positive terapeutiske egenskaber uden at påvirke vandløbsrecipienten eller dambrugerens ve og vel.

Kemiske hjælpestoffer der skal kunne erstatte formalin skal ideelt set have samme eller bedre positive egenskaber og ikke give anledning til betydelige forbehold i forbindelse med arbejdssikkerhed og miljøpåvirkning. I denne rapport undersøges brugen af de let nedbrydelige hjælpestoffer HP og PE med henblik på at forstå betydende forhold og mekanismer for omsætningen af disse stoffer.

Begge stoffer har et ekstra iltatom i deres simple molekylestrukturer, der ved frigørelse danner kraftigt reaktive hydroxyl radikaler med høj antimikrobiel kapacitet. Begge stoffer har således dokumenterede antimikrobielle egenskaber, de er forholdsvis sikre at arbejde med og de nedbrydes hurtigere end formaldehyd (Pedersen, 2009).

Brintoverilte nedbrydes enzymatisk ved følgende reaktion under medvirken af katalase eller dismutase: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Pereddikesyre (Fig. 5.1) nedbrydes til CO_2 og vand ved kemisk oxidation.

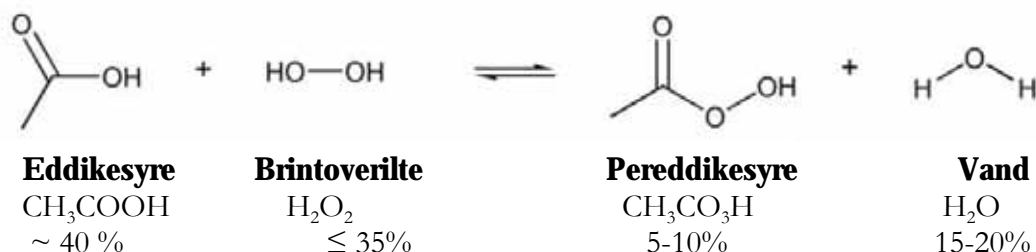


Fig. 5.1. Pereddikesyre er stabilt og fås derfor i syrestabiliserede handelsprodukter i ligevægt med brintoverilte, eddikesyre og vand.

Den høje nedbrydningshastighed er imidlertid ikke ubetinget fordelagtig, idet der hermed er en betydelig risiko for underdosering – det vil sige ineffektiv behandling overfor eksempelvis parasitter. Overdosering kan på samme tid være urentabelt og kan i anlæg med biofiltre tænkes at påvirke filtrenes nitrifikation. Behandlingsråderummet er ikke tilstrækkeligt veldefineret, og der mangler et fælles erfaringsgrundlag i brugen af disse stoffer.

Laboratorieforsøg har dokumenteret gode, og i forhold til formaldehyd tilstrækkelige antiparasitære (mod fiskedræber og *Gyrodactylus*) effekter af brintoverilte produktet natrium-percarbonat (Heinecke & Buchmann, 2009). Undersøgelserne blev lavet som akvarieforsøg, hvor omsætningen af HP var minimal, hvilket afviger fra omsætningen på kommercielle anlæg. Omsætning af HP på dambrug har tidligere vist halveringstider på omkring 1/2 time og omsætningsrater på 2,5 - 3 mg/l i timen (tabel 4.4 og figur 4.15 – v. 10-12 grader i DMU 659). Ved længerevarende vandbehandling ved lav koncentration er dette forhold af stor betydning.

Indeværende undersøgelser er lavet for at få en bedre forståelse af omsætningsgraderne og virkemekanismerne af især brintoverilte [grøn kemi]. I en af de eneste undersøgelser, der har belyst HPs effekt på nitrifikationen i akvakulturanlæg fandt Schwartz et al. (2000) en kraftig og længerevarende forringelse af biofiltrets ammoniumfjernelse.

Uagtet de særlige forsøgs-betingelser (fluidized sand bed filter og dosering af HP på 100 mg/l) har motivationen til at bruge HP i recirkulerede anlæg bl.a. derfor været beskeden. Vel vidende, at HP og PE er potente og derved risikable i brug, er der således brug for at få mere viden om de aktive stoffers virkemåde under danske opdrætsbetingelser, herunder længerevarende lav-koncentrations behandling og effekter på biofiltre ved mere realistiske doseringer.

6. FORSØGSPLANLÆGNING OG METODISKE TILGANGE

Undersøgelserne er udført som batchforsøg med akvakulturvand overført til kolber i laboratoriet, som batchforsøg med biofilter elementer fra akvakultur-anlæg overført til reaktorrør, eller som forsøg med tilførsel af HP til forskellige forsøgsanlæg (Evt. tabel 6.1).

Kolbeforsøg benyttes til forsøg hvortil der er behov for at kontrollere betingelserne, og hvor omsætning i vandfasen ønsket bestemt. Opstilling med reaktorrør kan tilsvarende sikre kontrollerede betingelser, og har tillige den fordel at biofilter elementer kan overføres fra aktive anlæg og i reaktorrør udsættes for forskellige behandlinger uden dette påvirker selve fiskeopdræts-anlægget. Der er desuden fundet god overensstemmelse (ingen skaleringseffekt) i omsætningsrater baseret på fuldskala forsøg sammenlignet med reaktorrørs-forsøg. I indeværende rapport er der benyttes biofilter legemer fra et fuldt recirkuleret pilot anlæg (Pedersen m.fl. 2009) samt fra et modeldambrug.

Tabel 6.1. Oversigt over forsøg med brug af brintperoxid.

Udvalgte undersøgelser	Forsøgsvariabler (parameter test)	Respons (effekt)	Målinger (analyser)	Afsnit
Kolbeforsøg	Temperatur og doseringsmængde	Omsætningsrate halveringstid	[HP] over tid	7.1
Anlæg (pilot 1) (Fig. 9.3.1)	Fiskebiomasse og COD		[HP], temp., pH, COD	7.2
Kolbeforsøg	Mikrobiel inaktivering	Omsætningsrate halveringstid	[HP] over tid	7.3
Reaktorrør /batch (fra komm. anlæg)	Doseringsmængde og biofilter fyldning	Omsætningsrate	HP & PE	7.4
Anlæg (pilot 1)	Belastningsgrad (r-ratio – TAN/m ²)	Omsætningsrate Inhiberingsgrad	HP, O ₂ , pH, temp. Nitrit, COD	8.1
Reaktorrør /batch (fra pilot anlæg)	HP kontakttid	Hæmning af nitrit oxidation	[HP], nitrit	8.2
Reaktorrør /batch (fra pilot anlæg)	HP kontakttid og C ₀	Hæmning af nitrit oxidation	[HP], nitrit	8.3
Anlæg (pilot 2) (Fig. 9.1.1.)	Afprøvning og kalibrering	Overensstemmelse	HP / redox	9.1
Anlæg (pilot 2)	Fastholdelse af forskellig konc. niveau	Overensstemmelse/ opretholdelse af HP	HP / redox	9.2
Anlæg (pilot 1)	Dosering og monitorering på anlæg med fisk	Doseringsmængde og opretholdelse af HP	[HP] / redox	9.3

Ved at benytte statistisk baseret forsøgsdesign (Design Expert 8.0. Stat Ease[®]) er en stor del af forsøgene afviklet med undersøgelser af flere samtidigt kontrollerede faktorer. Denne tilgang gør det muligt at teste effekt af enkelt-faktorerne, deres eventuelle indbyrdes afhængighed, og tillige estimere den undersøgte responsvariable i en matrix med 2 eller flere dimensioner.

Forsøgsdesignet omfatter typisk et antal definerede reference punkter fordelt indenfor de ønskede intervaller for de pågældende faktorer. Hertil kommer et antal center punkter, en form for kontrol forsøg der medvirker til bestemmelse af målevariationen og dermed den statistiske models egnethed.

Ved forsøgene er der oftest valgt 2 faktorer (eksempelvis doseringsmængde og vandtemperatur) der etableres i hver fem niveauer, samt 5 ens, centrale forsøg. Til hvert forsøg er knyttet mindst en responsvariabel, som i disse undersøgelser ofte er en omsætningsrate eller en halveringstid.

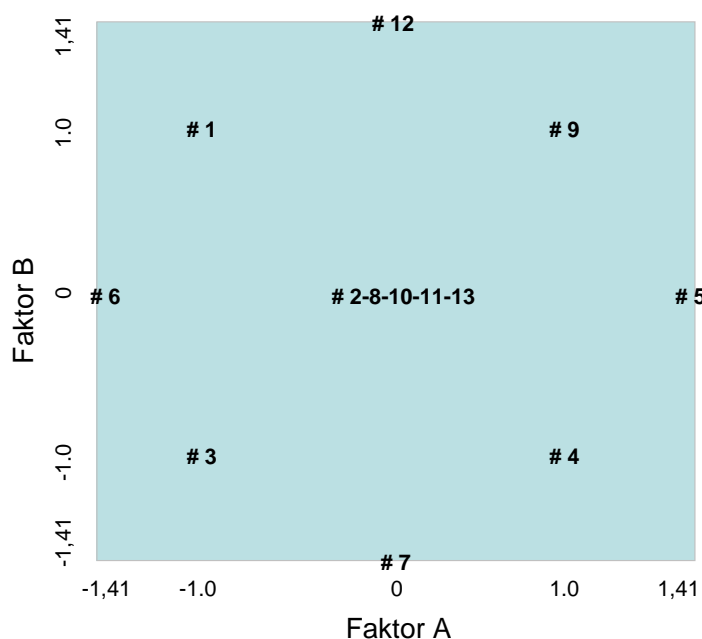


Fig. 6.1. Illustration af et statistisk forsøgsdesign hvor 13 forsøg (# 1-13) kan beskrive sammenhænge mellem en given respons på baggrund af kombinationer af 2 faktorer. Faktor A kunne eksempelvis være temperatur i intervallet fra 5 til 20 °C med niveauerne 5 - 7,6 - 12,5 - 17,4 og 20 °C (se f.eks. afsnit 7.1).

Analyser

I forsøgene har der været anvendt kemiske analyser til bestemmelse af flg: ammonium-N, nitrit-N, nitrat, suspenderet stof, COD, BI₅, alkalinitet, brintoverilte, og pereddikesyre, samt måling af pH, redox og iltmætning (Tanner & Wong, 1998; Falsinisi m.fl., 2007).

Databehandling

Hovedparten af forsøgene omfatter bestemmelse af henfaldsforløb, d.v.s. tidsserier med målinger af det pågældende stof i vandfasen.

Henfaldsforløbene er beregnet som initiale lineære omsætningsrater inden for de første 30 minutter efter tilsætning, ligesom eksponentielle beskrivelser er benyttet som responsparametre i Design Expert. Softwaren LoggerPro 3.2 er benyttet til integralbestemmelse og modellering af henfaldsforløb.

7. BRINTOVERILTEOMSÆTNING

7.1. Effekt af temperatur og doseringsmængde på omsætning af HP

Formålet var at undersøge temperaturens påvirkning af HP omsætningsraten i vandfasen ved forskellige doseringsmængder. Resultaterne forventes at vise størrelsesordenen af HP omsætning i et repræsentativt interval, den mikrobielle aktivitet og betydningen af doseringsmængden for henfaldskinetikken af HP.

Metode

Forsøgene er lavet som batch forsøg med vandprøver i 250 ml bægerglas under omrøring. Vandprøverne blev udtaget fra 1700 liters fuldt recirkuleret anlæg (RAS anlæg 8, se afsnit) og fortyndet 1:3 med hanevand (start COD ~ 30 mg/L). Forsøget blev afviklet med to faktorer med hver fem niveauer og med fem centrale, ens kontrol forsøg (se afsnit 6). Temperaturspændet i forsøget var fra 5 til 20 °C og den initiale dosering (forventet startkoncentration) var i intervallet 5 til 30 mg/l HP. Efter en kort temperatur-akklimering blev en veldefineret mængde HP tilsat og vandprøver udtaget over tid til bestemmelse af aktuel HP koncentration og omsætning over tid.

Resultater

For hvert forsøg blev der fundet signifikant omsætning af HP (Fig. 7.1.1).

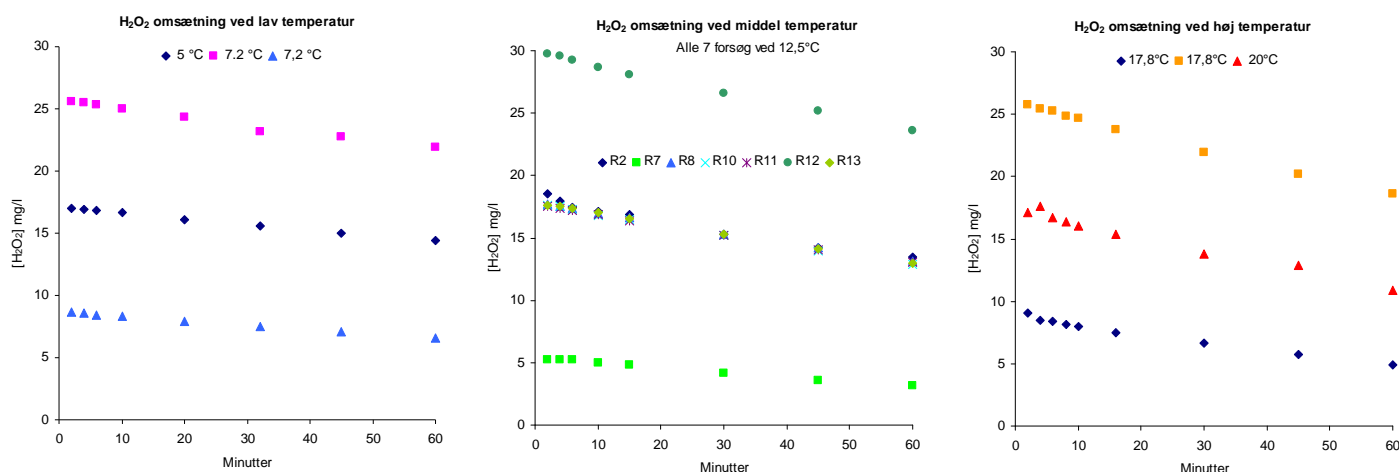


Fig. 7.1.1. Data med måling af HP koncentration over tid i 13 forsøg med kombinationer af fem temperaturer og fem doseringsniveauer. Fem af forsøgene blev udført under ens betingelser med 12,5 °C og dosering svarende til 17,5 mg HP/l, hvilket ses som overlappende data på den midterste figur ovenfor.

Ved 20 °C måltes en omsætning på ca. 6,5 mg/l HP den første time efter omsætning, sammenlignet med en omsætning på 2,7 mg/l ved 5 °C.

Variationsanalysen viste signifikant hovedvirkning af såvel temperatur ($p < 0,001$), som initialdosering ($p < 0,001$), med et signifikant, dog mindre, interaktions bidrag.

Forsøgene viste således, at temperaturen har en stor indflydelse på omsætnings-raten, og at stigende dosering øger den initiale omsætning men nedsætter den beregnede halveringstid (Fig. 7.1.2)

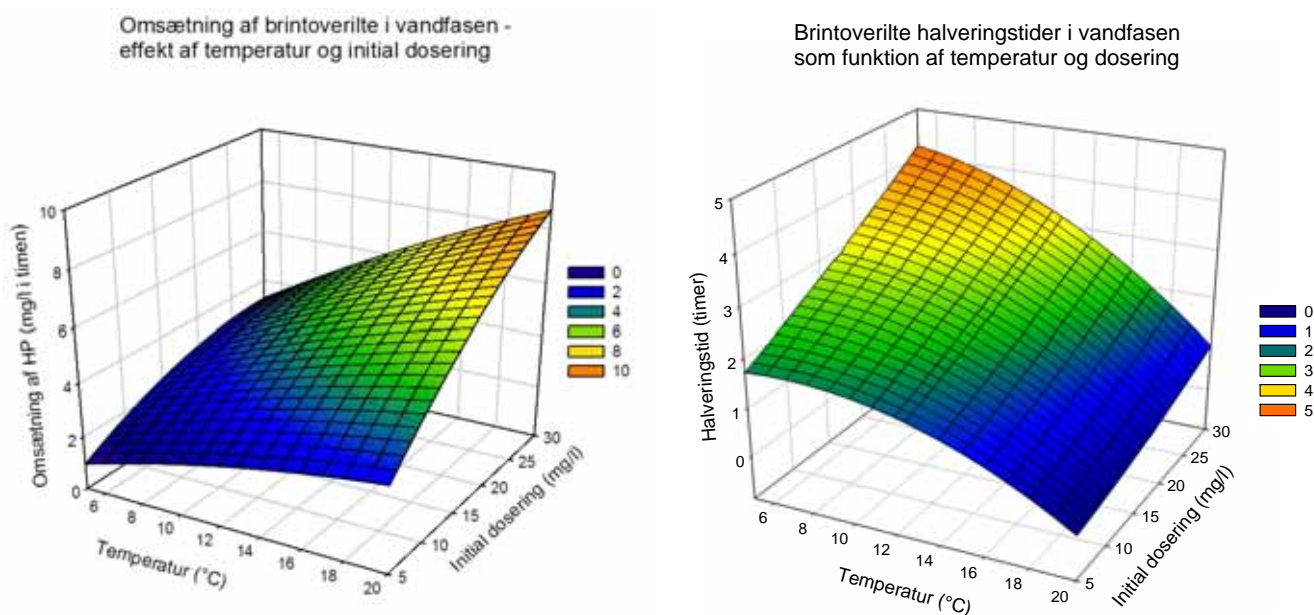


Fig.: 7.1.2. Illustration af sammenhæng mellem vandtemperatur og doseringsmængde af HP og den resulterende omsætningsrate (t.v.). Ovenfor til højre ses samme faktor kombination, hvor responsvariablen er angivet som halveringstid i timer.

Diskussion og konklusion

Det bemærkes, at der alene i vandfasen foregår en betydelig og umiddelbar reduktion af HP. De fundne omsætningsrater er fremkommet ved forsøg med fortyndet akvakulturvand med henblik på at afspejle et realistisk COD niveau, her på 31 mg O₂/l. I tilfælde hvor vandet indeholder mere organisk materiale forventes samme mønster at eksistere, blot med en generel øget omsætning over hele spektret. Omsætningen af HP er overvejende forårsaget af mikrobiel aktivitet. Katalase-enzymet spalter HP under frigivelse af ilt og vand, og omsætningshastigheden er efter alt at dømme korreleret med katalase-aktiviteteten, d.v.s. mængden af bakterier og bakteriernes aktivitet.

Den betydelige omsætning i vandfasen stiller krav til monitoring ved længerevarende vandbehandlinger såfremt en given HP koncentration ønskes opretholdt under behandling.

Henfaldskinetikken kan approksimativt beskrives som en initial rate, der øges med stigende dosering. Tilsvarende kan henfaldet beskrives eksponentielt, og herved øges halveringstiden ved stigende startdosering.

Tabel 7.1.1. Statistisk forsøgsdesign med angivelse af de to faktorer og de resulterende respons variable. Initial-rater er beregnet som lineær omsætning over 60 minutter, mens 1. ordens raten er bestemt som eksponentiel-koefficienten k og halveringstiden i timer som $k/\ln(2)$ (forsøg af 24/11 2009).

Batch #	Faktor A	Faktor B	°C	C_0	Response A (initial rate)	Resp. B (k)	Resp. C ($T_{1/2}$)
1	-1	1	7,20	26,3	3,96	0,1665	4,163063
2	0	0	12,50	17,5	5,03	0,3193	2,170842
3	-1	-1	7,20	8,7	2,11	0,277	2,502347
4	1	-1	17,80	8,7	4,03	0,5992	1,156792
5	1,41	0	20,00	17,5	6,49	0,4613	1,502601
6	-1,41	0	5,00	17,5	2,71	0,172	4,029942
7	0	-1,41	12,50	5,00	2,27	0,545	1,271835
8	0	0	12,50	17,5	4,72	0,3065	2,261501
9	1	1	17,80	26,3	7,48	0,338	2,05074
10	0	0	12,50	17,5	4,89	0,3211	2,158673
11	0	0	12,50	17,5	4,65	0,3041	2,279349
12	0	1,41	12,50	30,0	6,31	0,2363	2,933347
13	0	0	12,50	17,5	4,85	0,3166	2,189356

De to faktorer kan beskrive omsætningsraten ud fra følgende formel:

$$Y = 4,58 + 1,35T^* + 1,38C_0^* + 0,4 \cdot T^* \cdot C_0^*$$

hvor T^* og C_0^* er hhv. temperatur og dosering angivet som en fraktion ($\Delta A/\alpha$) i intervallet.

ΔA = en given værdi i forhold til centerværdien
 α = intervallets bredde (max-min)/2*1,41

Eksempel: 16 °C og 20 mg/l HP.

$$T^* = (16 - 12,5) / ((20 - 5) / 2,83) = 0,66$$

$$C_0^* = (20 - 17,5) / ((30 - 5) / 2,83) = 0,28$$

$$Y = 6,4 \text{ mg/l}$$

7.2. Brintoverilte omsætning ved varierende fisketæthed og vandkvalitet

Formålet var at undersøge betydningen af fisketæthed og vandkvalitet for om-sætningen af brintoverilte.

Metode

En kendt mængde brintoverilte blev tilsat en række forsøgskar med forskellige niveauer af fisketæthed og vandkvalitet, sidstnævnte målt som COD. Koncentrationen af HP blev målt over tid og anvendt til bestemmelse

af en omsætningsrate. Forsøgsopstillingen omfattede 13 kar hver med 100 liter vand, med statistisk tilrettelagte kombinationer af fisketæthed og vandkvalitet hver i 5 niveauer (se afsnit 6). Systemvand fra fiskeanlæg blev udtaget, beluftet og blandet med tempereret og beluftet hanevand umiddelbart før overflytning af fisk. HP blev tilsæt 15 minutter efter fiskene var overflyttet til karrene. Forsøgene blev afviklet ved vandtemperaturer på ca. 12 °C, pH omkring 7,5 og iltmætning på > 70 %.

Forsøgsbetingelser	
Forsøgsfisk	Regnbueørreder ~ 300g/styk
Fisketæthed	0 til 80 kg/m ³
Vandkvalitet (COD)	< 5 til 73 mg O ₂ /l
pH (min/max)	7,2 -7,6
Vandtemperatur	10,9 – 12,5
Behandlingskonc. H ₂ O ₂ (C ₀)	10 mg brintoverilte/l

Resultater

Forsøgene resulterede i en række signifikante omsætninger af brintoverilte i løbet af de første 60 minutter efter tilsætning. Laveste omsætningsrate var på 0,65 mg/l/t (lav densitet, lav COD) mens højeste omsætning viste en reduktion på 4,9 mg/l/t (højeste tæthed, middel COD), svarende til at 49 % HP var fjernet efter en time.

Den statistiske analyse viste, at der var signifikant effekt af de 2 hovedfaktorer [tæthed] $p = 0,018$ og [COD] $= 0,036$, og ingen interaktion ($p=0,51$). I de fem replikate centrale forsøg (40 kg/m³; 37 mg O₂/l) blev der målt omsætning med en vis variation svarende til $2,3 \pm 0,5$ mg/l/h.

Diskussion og konklusion.

De fundne omsætningsrater viser en tydelig positiv effekt af tilstedeværelsen af fisk og vandets COD-indhold på omsætningshastigheden af HP. Resultatet viser, hvor påvirkelig omsætningshastigheden er af disse faktorer, og yderligere er under indvirkning af temperatur og måske fiskestørrelse.

Forsøget med vand og fisk fra de pågældende anlæg kan bruges til som grov tommelfingerregel at vurdere at givent doseringsbehov såfremt en vis koncentration ønskes opretholdt (se afsnit 8.2).

Vandets indhold af organisk materiale styrer og opretholder en given mikrobiel tilstedeværelse og aktivitet, hvorved der er en direkte sammenhæng i [mikrobiel] omsætningskapacitet. Fiskenes tilstedeværelse har også betydning for omsætningen af brintoverilte. I dette korte forsøg, hvor HP tilsættes umiddelbart efter fiskene er overført til rene kar (dvs. ingen

mikrobiel bidrag fra kontaktflader), er omsætningen overvejende relateret til vandets bakterie-forekomst og fiskenes epidermis og galleepithel, og i mindre grad fra fiskefækale mikroorganismer. Sidstnævnte kan være en medvirkende årsag til at de fem ens centrale forsøg (40 kg/m³ og COD 37 mg O₂/l) udviste en vis indbyrdes variation. Det betyder, at modellens forudsigelighed er knap så nøjagtig som tilfældet var med forsøg i afsnit 7.1, intuitivt er det farvede tæppe lidt tykkere nedenfor.

Måling af COD undervejs eller ved forsøgets afslutning (til yderligere forklaring af omsætningsforhold) var ikke mulig, da rester af HP interfererer med denne analyse.

Forsøgene illustrerer vanskeligheden ved at opretholde en lav koncentration over en længere periode, da et af karrene efter 1 time kun indeholdt halvdelen af den tilsatte mængde HP. Det bemærkes i øvrigt at fiskene ikke viste ydre tegn på stress, og at der under og efter forsøget ikke blev observeret døde fisk.

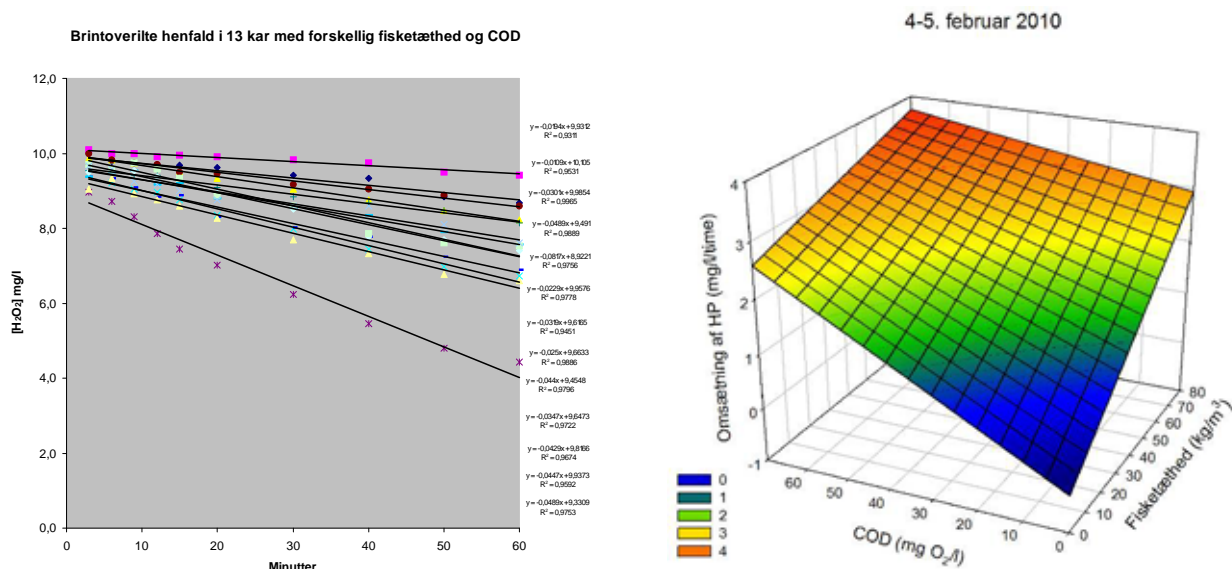


Fig. 7.2.1. Måleværdier fra de 13 forsøg hvor 10 mg/l H₂O₂ tilsættes en række kombinationer af fisketæthed [0-80 kg/m³] og organisk stofindhold (COD fra < 5 til 73 mgO₂/l) i vand fra akvakulturanlæg. Figuren til højre viser de to faktors betydning overfor HP omsætningen.

7.3. Brintoverilteomsætningen i behandlet akvakulturvand

Formål

Formålet var at undersøge størrelsesordenen af mikrobiel forårsaget omsætning af HP, ved at sammenligne omsætning af HP akvakulturvand før og efter pasteurisering og UV behandling.

Metode

Systemvand fra et af de tolv lukkede/recirkulerede anlæg blev udtaget dagen før HP tilsætning. Udover en ufortyndet vandprøve, blev en delmængde

UV-behandlet, og en anden delmængde pasteuriseret. To prøver af 100 ml fra hver af de tre behandlinger blev overført til bægerglas med omrøring. Som kontrol blev milli-Q vand benyttet (N=8).

COD indholdet i systemvandet blev målt til 45 mg O₂/l, og forsøgene blev afviklet ved stuetemperatur. Der blev udtaget vandprøver til bestemmelse af egenfarve, hvorefter vandprøverne blev tilsat samme mængde brintoverilte, svarende til en teoretisk initial koncentration på 10 mg/l. Herefter blev der udtaget prøver over tid og brintoverilte koncentrationen bestemt.

Tabel 7.3. Typer af vandprøver. UV-behandlet vand foregik med 5 W UV lampe og cirkuleringspumpe i 24 timer, mens ufortyndet og ubehandlet vandprøve tilsvarende cirkuleredes med pumpe i samme periode. Pasteurisering skete i form af opvarmning til 75 °C i 35 min.

Forskellige typer af vandprøver			
Ufortyndet systemvand	UV behandlet systemvand	Pasteuriseret systemvand	Milli-Q vand

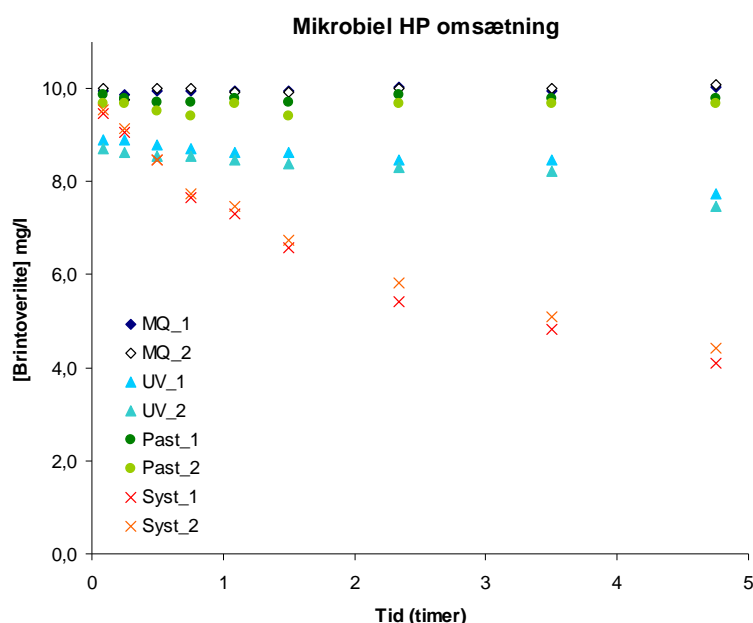


Fig. 7.3.1. Rådata fra forsøg med tilsætning af HP (forventet C₀ = 10 ppm).

Resultater

Forsøget viste en høj grad af overensstemmelse inden for de enkelte behandlingsgrupper.

Kontrollforsøgene med HP tilsætning i milli-Q vand viste ingen tegn på omsætning af HP inden for 4 timer. Forsøgene med pasteuriseret systemvand viste samme mønster og afveg ikke fra kontrollforsøget (Kruskal Wallis parvis sammenligning; p>0,05).

Der var en signifikant omsætning i det UV-behandlede systemvand, om end betydelig mindre end i det ubehandlede systemvand. Forsøg med UV-behandling viste en lavere initial HP koncentration, hvilket ikke alene kan forklares med reduktion i vandets egenfarve.

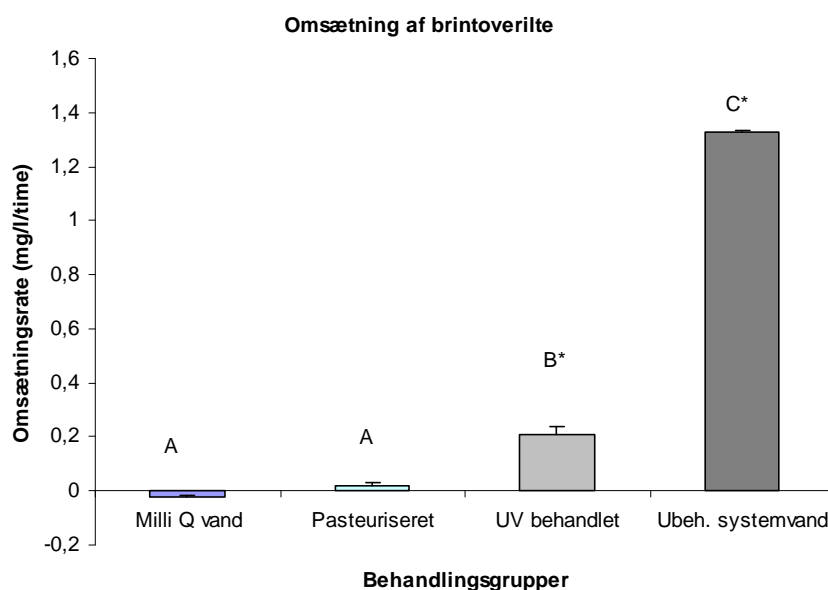


Fig. 7.3.2. Omsætningsrater for brintoverilte ved tilsætning til forskellige typer behandlet akvakulturvand. Forskellige bogstaver indikerer signifikant forskel mellem grupper, mens * viser at omsætningen er signifikant ($p < 0,05$).

Diskussion og konklusion

Forsøgene viser, at den mikrobielle aktivitet er afgørende for omsætningen af HP. Som forventet var der ingen omsætning / henfald i milli-Q vand. I pasteuriseret vand, hvor der er kimfrit men stadig et vist indhold af organiske forbindelser, sporstoffer og mineraler sker der heller ingen omsætning, hvilket tyder på, at den kemiske oxidation ikke er af særlig betydning. UV-behandlingen medfører en delvis hæmning af den mikrobielle aktivitet/forekomst afspejlet i reduceret HP omsætning. Den største omsætning ses i systemvand som indenfor den første time ligger på et karakteristisk henfald på omkring 2 mg/l. Forsøgene understøtter teorien om en mikrobielt betinget omsætning af HP, samt indikerer at akvakulturanlæg der benytter supplerende vandrensning som UV kan være mere følsom overfor HP dosering.

7.4. Omsætning af HP i vand med biofilterelementer fra et kommercielt anlæg

Formålet var at undersøge HP nedbrydning i aktive, koloniserede biofilterelementer fra et kommercielt dambrug.

Metode

Der blev benyttet biolegemer (foto) fra en af dambrugets biofiltersektioner der var blevet returskyllet fire dage forinden. Bioelementer og anlægsvand blev overført til reaktorrør med følgende fyldningsgrader: 0 -10 - 32 - 50 og 63 %. Jævn beluftning sikrede opblanding og bevægelse af bioelementerne. Vandtemperatur i anlæg og under forsøg var 9-10 °C. Der blev lavet to forsøgs-runder, med tilsætning af HP svarende til en startkonc. på hhv. 10 og 50 mg/l.



Fig. 7.4.1. Forsøgsopstilling med reaktorrør og bioelementer (t.h.) fra et model 3 dambrug.

Resultater

Forsøg med lav dosering af brintoverilte (10ppm) viste at HP blev omsat lynhurtigt (Fig. 7.4.2.). HP sticks afslørede, at der inden for de første 5 minutter var < 2 mg/l HP i rørene med 50 og 63 % fyldning, mens omsætningen i vandfasen var beskeden (~1,1 mg/l i timen). Halveringstiden var ca. 10 minutter ved 10 % fyldning, og væsentlig kortere ved stigende fyldningsgrad.

Tabel 7.4.1. Forsøg 1 hvor fem dobbeltserier med varierende mængder biolegemer tilføres brintoverilte svarende til 10 mg/L.

FORSØG 1	Biolegeme vol. (L)	Vand vol. (L)	Fyldningsgrad % biolegemer	Biofilter overflade (m ²)	Omsætningsrate mg H ₂ O ₂ •m ⁻² •t ⁻¹
Rør 1	0,0	2,8	0,0	0	-
Rør 3 + 4	0,3	2,6	10,3	0,15	315
Rør 5 + 6	1,1	2,3	32,3	0,55	160
Rør 7 + 8	2,0	2,0	50,0	1,00	>260
Rør 9 + 10	2,5	1,5	62,5	1,25	>260

Omsætningsraterne er beregnet ud fra et lineært henfald af brintoverilte over tid og sat i forhold til den tilgængelige biofilter-overflade (500 m²/m³) i de respektive rør.

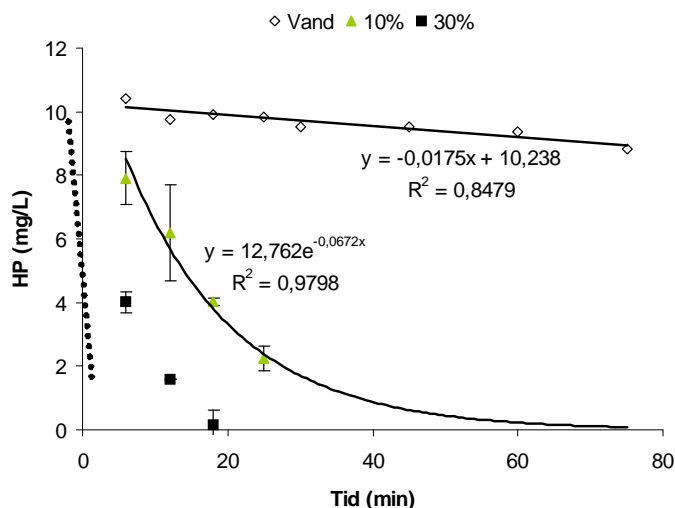


Fig. 7.4.2. Koncentration af brintoverilte (gns. \pm std. afv. af to rør) efter tilsætning af brintoverilte ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$) til rør med biofilter fyldningsgrader på 10% og 30%. Den stiplede linie indikerer omsætnings-forløb af brintoverilte i forsøg med fyldningsrater på 50 og 63 %.

I det andet forsøg med dosering af 50 mg brintoverilte pr. liter blev der fundet endnu højere omsætningsrater – i størrelsesordenen 0,7 til 1,04 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{m}^2$ i timen (tabel 7.4.2). Der blev observeret afrivning af biofilm der gav svæv i vand-fasen og måleinterferens hvilket der er taget højde for i Fig. 7.4.3. Forsøg med omsætning i anlægsvand (rør 11; $C_0 = 40 \text{ mg/l}$) viste en minimal omsætning.

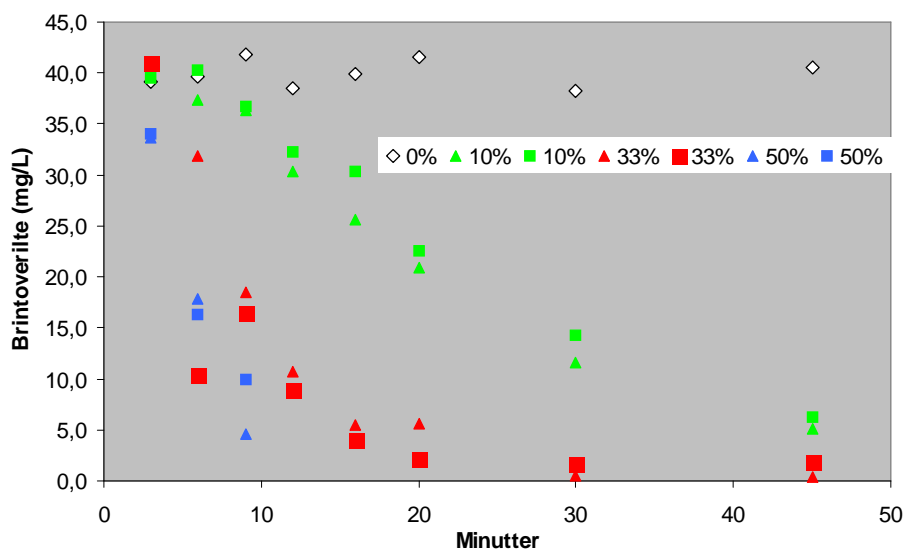


Fig. 7.4.3. Koncentration af brintoverilte efter tilsætning ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$) til rør med forskellige biofilter fyldningsgrader. Et rør uden bioelementer (0 %) er tilsat brintoverilte svarende til 40 mg/L.

Tabel 7.4.2. Forsøg 2 hvor brintoverilte tilsættes svarende til en startkoncentration på 50 mg/L

FORSØG 2 (9,5 °C)	Biolegeme vol.	Vand vol.	Fyldningsgrad % biolegemer	Biofilter overflade	Omsætningsrate mg H ₂ O ₂ •m ⁻² •t ⁻¹
Rør 3	0,3	2,6	10,3	0,15	1010
Rør 4	0,3	2,6	10,3	0,15	1040
Rør 5	1,1	2,3	32,3	0,55	730
Rør 6	1,1	2,3	32,3	0,55	700
Rør 7	2,0	2,0	50,0	1,00	840
Rør 8	2,0	2,0	50,0	1,00	740
Rør 11	0,0	2,8	0,0	-	-

Note: Absorbansen er målt på ufiltrerede prøver.

Diskussion og konklusion

Brintoverilte omsættes relativt langsomt i systemvand men meget hurtigt når det kommer i kontakt med biofilterelementer. De fundne omsætningsrater på op til 1 g/m² i timen er højere end tidligere rapporteret. Pedersen m.fl. (2006) målte biofilter-overfladespecifikke rater på 0,22 g H₂O₂/m² i timen ved dosering med ~ 40 mg/L, mens Møller m.fl. (2009) fandt værdier op til 0,4 g H₂O₂/m² i timen ved 30 mg/L dosering. Dette kan forklares med den større mængde af organisk materiale og mikrobiel tilstedeværelse på bioelementerne fra det kommercielle dambrug. De høje omsætningsrater skal endda ses i lyset af at være baseret på forsøg afviklet med vandtemperaturen på 10 °C, i forhold til de ovennævnte forsøg der blev afviklet ved 16 og 20 °C.

Denne væsentligt hurtigere nedbrydningshastighed har stor betydning for såvel vurdering af overskydende HP og effektiviteten af vandbehandlingen. Det bemærkes, at der ved høj koncentration blev frigjort en betydelig del af det organiske materiale (biofilmen) fra elementerne, hvilket ud over at have indvirkning på analysearbejdet også kan have implikationer i forbindelse med fuld skala vandbehandling og/eller desinfektion.

8. BRINTOVERILTES EFFEKT PÅ NITRIFIKATION

8.1. Brintoverilte dosering i fuldt recirkulerede anlæg med to forskellige indfodringsniveauer

Formålet var at undersøge omsætningsforløbet af HP i lukkede recirkulerede anlæg med forskellig belastningsgrad.

Metode

Undersøgelserne blev udført i seks ens 1700 liters anlæg (Pedersen 2009) i form af to behandlingsgrupper i triplikat. Anlæggene var i ligevægt efter mindst to måneder med konstante betingelser (stabil nitrifikation og konstant COD og nitrat niveau; Tabel 8.1). Iltniveauet på over 75 % mætning blev sikret ved beluftning og ilttilførsel, mens pH [7,1 – 7,3] dagligt blev reguleret ved tilsætning af soda. Dagligt blev der udskiftet 80 liter vand fra hvert anlæg, svarende til en udskiftning på 5 % af volumen.

Tabel 8.1. Udvalgte driftsparametre for de anvendte forsøgsanlæg

Type af anlæg (triplikater)	Indfodring (gram/dag)	Vandforbrug (liter/kg foder)	Biomasse (kg/m ³)	COD (mg O ₂ /l)	NO ₃ ⁻ N (mg/l)	Alkalinitet (meq)
Lav belastning	125	640	24 ± 1	27 ± 5	45	1,2 ± 0,3
Høj belastning	500	160	90 ± 1	102 ± 9	190	4,1 ± 0,5

Forsøget blev udført ved at isolere fiskekar og hvirvelseparator og lade biofilter, risle-filter og pumpe-ump være en lukket kreds. Brintoverilte blev herefter tilsat i pumpe-umpen i de respektive anlæg, svarende til en startkoncentration på 15 mg/l. Der blev herefter udtaget vandprøver før og efter biofiltret samt efter rislefiltret over en 4 timers periode. Ilt og pH data blev logget under forsøgene ved brug af Hach Lange[®] HQD40 multimeter. Ammonium og nitrit blev i dagene efter forsøgene målt for at få indikationer på en eventuel nedsat biofilterfunktion.

Resultater

Figur 8.1.1. ab viser eksempler med HP tilsætning i begge typer anlæg med prøvetagning på forskellige positioner. Der var et relativt stort flow / kort opholdstid i filtrene og systemerne var i ligevægt mindre end 15 minutter efter tilsætning. Der blev observeret store forskelle mellem de to grupper i omsætningshastigheden af HP (Tabel 8.1.2).

Inden for de enkelte anlæg af samme type var der meget lille variation, der kunne tilskrives mindre forskelle i organisk materiale (Fig. 8.1.2.). I de lavt belastede anlæg foregik omsætningen betydelig langsommere, og det er selvforstærkende at kontakttiden og eksponeringsgraden derved forøges hvorved en eventuel hæmning af nitrificerende bakterier lettere kan opstå.

Der var en svag målbar forskel i mængden af organisk materiale på filtrene (hhv. 55±7 og 85±5 mg tørstof/cylinder), dog for begge typer anlæg var der tale om meget tynd biofilm uden synlig begroning.

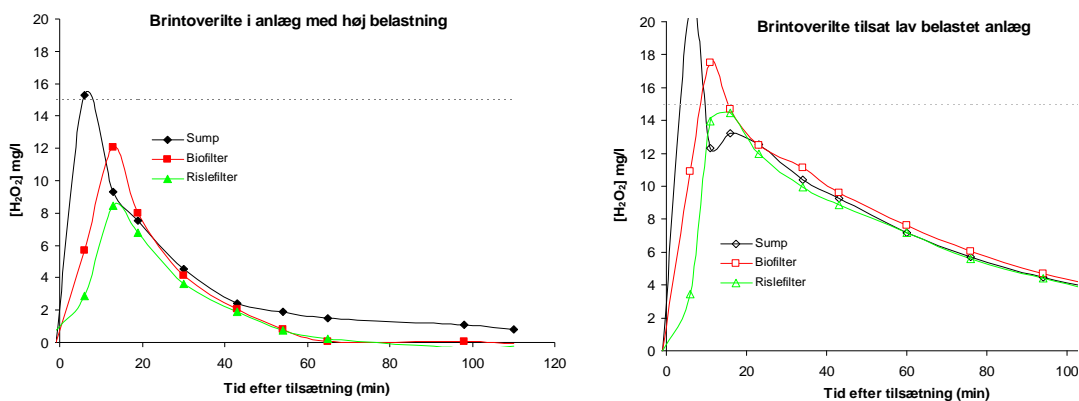


Fig. 8.1.1. Eksempler på brintoverilte tilsætning i lukkede biofilteranlæg (fiskekar frakoblet) med forskellig drifts-betingelser (højt belastet t.v.; lavt belastet t.h.). Prøve udtaget ved forskellige positioner. De stiplede linier indikerer den forventede behandlingskoncentration ved start ligevægt.

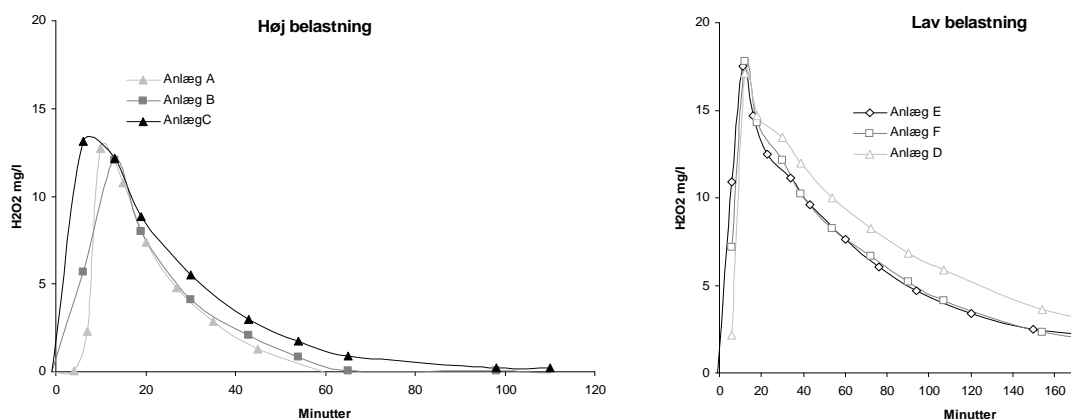


Fig. 8.1.2. Brintoverilte koncentration i 6 forskellige lukkede biofilteranlæg (fiskekar frakoblet). Bemærk forskellig x-akse på de to grafer for forsøg med hhv. højt og lavt belastede anlæg.

Table 8.1.1. Omsætnings af HP i de enkelte anlæg

Anlægstype	ID	Rate (k*)	Halveringstid T _{1/2} (minutter)	Overflade specifik	Anlæg COD
Lav belastning	R8	0,83	50	~ 40	27,6
	R2	0,83	49,6		29,3
	R5	0,64	64,5		22,7
Høj belastning	R10	3,92	10,6	~ 100	109
	R6	3,79	10,9		106
	R11	2,82	14,7		90,6

*: raten er fundet som konstanten k ved eksponentiel kurvefitting ved ligevægt $C=C_0 \cdot e^{-kt}$.
For alle seks forsøg er regressionerne bestemt med $R^2 > 0,99$

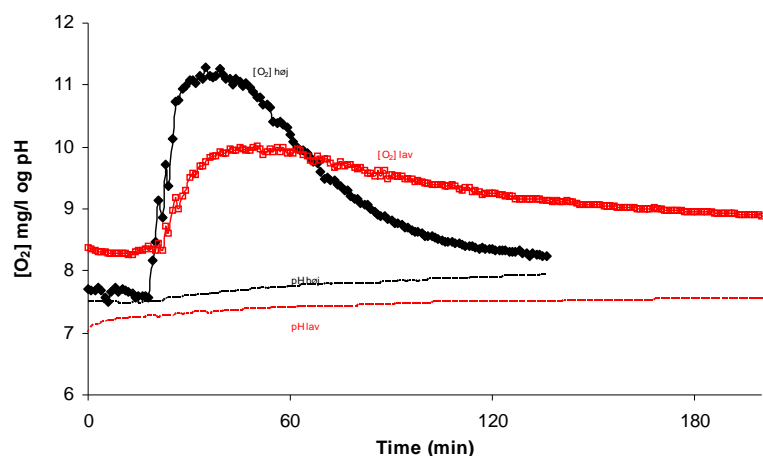


Fig. 8.1.3. Logningsdata af ilt og pH udvikling i forbindelse med tilsætning af ren HP. Sorte kurve viser data fra højt belastede anlæg; rød angiver værdier målt i lavt belastede anlæg.

Vandfaseomsætningen var på hhv. 2,2 og 12 HP mg /l/h (Fig. 8.1.4), og det blev fundet, at al HP var omdannet indenfor de første to timer efter tilsætning (ingen fortynding)

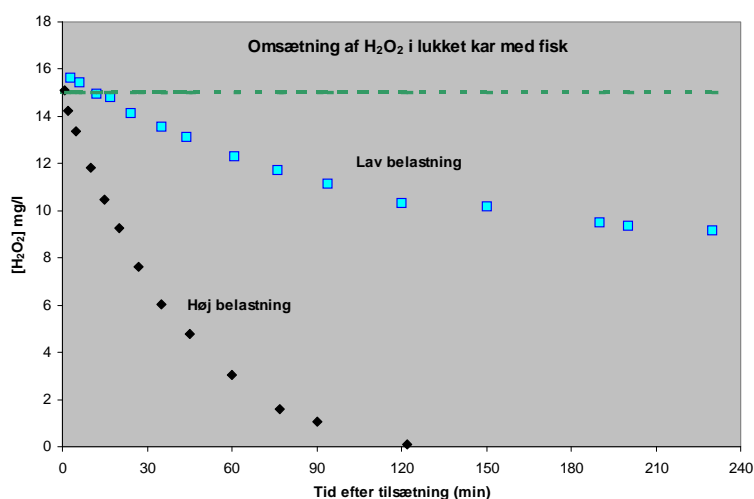


Fig. 8.1.4. Henfaldsforløb i vandfasen i anlæg med hhv. lav og høj grad af indfodring. Den stiplede grønne linie viser stofkoncentration for et konservativt/ikke-nedbrydeligt stof

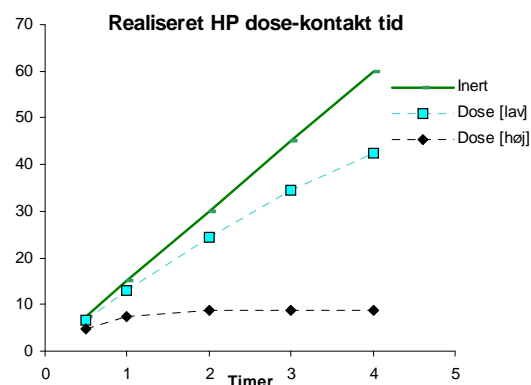


Fig. 8.1.5. Illustration af realiseret behandlings-dosis over tid i to typer anlæg. "Dose" er fundet ved at integrere data fra figuren til venstre; inert henfører til teoretisk dose ved et konservativt ikke-nedbrydeligt stof.

Diskussion og konklusion

Forsøgene gav en række informationer om betydningen af anlæggenes belastningsgrad. Det er før vist, at organisk materiale og dermed mængden af bakterier er den afgørende faktor for nedbrydningen af HP (Pedersen m.fl 2006). I nævnte forsøg anvendtes natriumpercarbonat hvilket medførte en kraftig pH stigning, hvilket ikke er tilfældet i indeværende forsøg hvor rent HP blev benyttet. Iltudviklingen er proportional med HP omsætningen, men med tilstrækkelig beluftning/afgasning giver det ikke anledning til kritisk høje værdier.

Forsøgene viser med stor tydelighed, hvor stor en rolle organisk materiale og dermed den mikrobielle aktivitet har på omsætningen og filtrets robusthed. I tilfældet med de højt belastede anlæg påvirker HP tilsætningen ikke anlæggenes vandkvalitet i form af ammonium eller nitrit udvikling ved biofilter forstyrrelse. I sådanne anlæg vil HP således ikke være risikabel at benytte. Det vurderes, at tilsvarende vil gøre sig gældende i kommercielle anlæg, hvor biofiltrene typisk vil have en væsentlig tykkere biofilm / være mere begroede og derfor være mere robuste og medføre en hurtige HP spaltning.

De lavt belastede anlæg blev umiddelbart efter forsøgenes afslutning tilført flere fisk og sat op i foder til det firdobbelte (500 g/d). Der blev i dagene herefter registreret forhøjet nitrit på omkring 2 mg/l, hvorefter fodringsintensiteten blev reduceret og efter 10 dage var nitrifikation atter stabil. (Se afsnit 8.2. for effekt af dose: konc.*kontakttid på nitrit omsætningen).

Forsøgene viste ligeledes at længerevarende HP eksponering i karrene er muligt, og grundet den korte halveringstid kan størsteparten af HP fjernes inden restmængden ledes gennem biofiltret.

8.2. Undersøgelse af brintoverilte eksponerede biofiltre - effekten af kontakttid på omsætning af nitrit til nitrat

Formålet var at udsætte biofilter elementer for en konstant brintoverilte koncentration og undersøge, hvordan kontakttiden påvirker den sidste og mest følsomme del af nitrifikationsprocessen – omsætningen af nitrit til nitrat.

Indledning

Hvis et biofilter udsættes for pludselige ændringer, eksempelvis pH eller kontakt med desinfektionsmidler, er der en risiko for at de gavnlige nitrificerende bakterier også tager skade. Det vil blandt andet betyde, at ammonium omdannelsen kan svækkes eller helt indstilles, og mere udbredt at nitrit-oxidationen påvirkes med ophobning af nitrit til følge. I dette forsøg undersøges raten af nitrit omsætning for filtre der er udsat for HP.

Materialer & metode

Tolv biofilterelementer (Bioblok 150 HD; cylinderrør) blev udtaget fra et igangværende recirkuleret anlæg ved 18 °C (se betingelser i afsnit 7.3) og place-ret i et beluftet kar med systemvand ved samme temperatur. Biofiltrene blev herefter overført til en opstilling med brintoverilte monitoring/dosering hvor der blev fastholdt en HP koncentration på 20 mg/L (Fig. 8.2a). Brintoverilte koncentrationen blev aflæst online og målt analytisk. Rørene blev herefter eksponeret for denne HP konc. i hhv. 30, 60 og 180 minutter, hvorefter de blev overført til reaktorrør med systemvand

og beluftning (Fig. 8.2b). To rør blev ikke udsat for H_2O_2 , og fungerede derved som kontrol. Efter 5 minutter blev nitrit tilsat svarende til 3 mg/l pr. reaktorrør, og vandprøver blev herefter regelmæssig udtaget til bestemmelse af nitritomsætningen.



Fig. 8.2. Forsøgsopstillingen t.v. muliggør opretholdelse af en veldefineret brintoverilte koncentration v.h.a. brintoverilte probe og styring med ElectroCell® doseringsudstyr der forsyner systemet med en 3 % H_2O_2 opløsning. Billedet ovenfor viser opstilling med reaktorrør med 5 biofilter elementer af typen Bioblok-150. Vandvolumen er 2,8 L, biofilterareal estimeret til $0,25 \text{ m}^2$.

Nitrit omsætning

Kontrolfilterne der ikke blev eksponeret for HP havde en konstant omsætningsrate på $0,69 \text{ mg NO}_2^-/\text{L}$ i timen svarende til $0,19 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{dag}^{-1}$. De filtre der blev udsat for en kortvarig HP eksponering viste en efterfølgende klar reduktion i omsætningen af nitrit.

Hæmningsgraden af nitrit oxidationen var signifikant positiv korreleret til kontakttiden, og for de mest udsatte filtre, var omsætningsraten reduceret med omkring 90 % (Fig.8.2.2). Med en enkelt undtagelse i behandlingsgruppen med kortest kontaktid (R4; fig. 8.2.2.), var der en meget ensartet respons (lav variabilitet). Der blev observeret en god overensstemmelse mellem online visning og den målte koncentration af brintoverilte og under hele forsøget blev der opretholdt en $[\text{H}_2\text{O}_2]$ på $19,8 \pm 0,4 \text{ mg/l}$ (se 9.2).

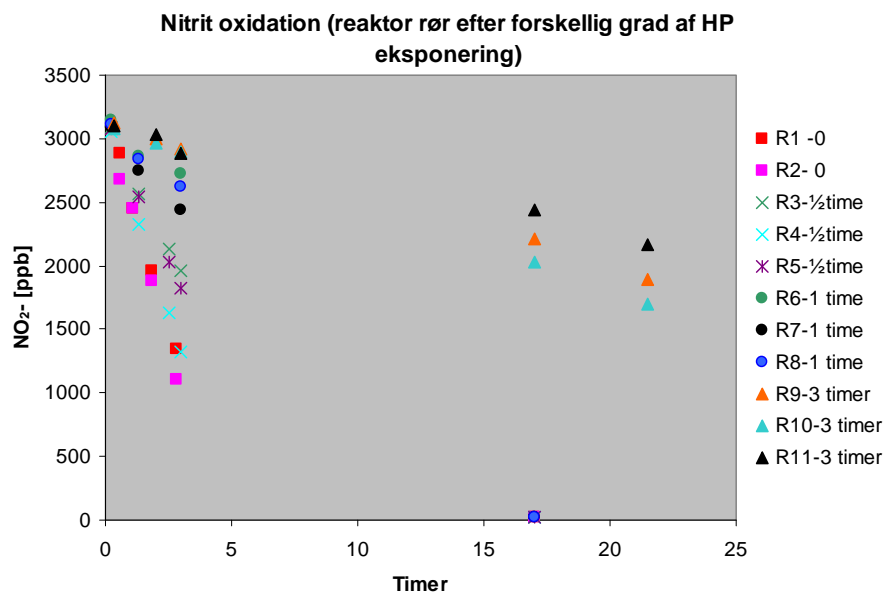


Fig. 8.2.2. Koncentrationsforløb (NO₂⁻-N) i reaktorrør med biofiltre med forskellig behandling. R1/R2 er forsøg med uforstyrrede filtre (kontrol), mens de øvrige filtre er udsat for hhv. 1/2, 1 og 3 timer kontakt med HP i 20 mg/l (doser på hhv. 10, 20 og 60 t*mg/l).

Diskussion og konklusion

Resultaterne viser både muligheder og begrænsninger i brugen af HP over for denne type biofilter. Der bemærkes, at 1/2 times konstant eksponering kun har en beskeden negativ effekt på filterenes umiddelbare nitrifikationsformåen, og således ikke synes problematisk for filterets stabilitet. Det bemærkes, at bio-filmen på de benyttede filtre var meget tynde og ”udpinte”, som følge af forsøgsbetingelser med meget lav belastning. Tilsvarende forsøg med mere tilgroede biofiltre fra eksempelvis kommercielle anlæg ville med al sandsynlighed have virket mere beskyttende og derved påvirket nitrifikationen i endnu mindre omfang. Forsøgene skal ses i lyset af laboratorieforsøg lavet af Heinecke & Buchmann (2009), der blandt andet viser dosis/respons-sammenhæng når det fritsvævende theront stadie af fiskedråberparasitter behandles med et brintoverilteprodukt. Deres forsøg viser, at en behandling med 64 mg/l SPC (~ 21 mg/l HP) er fuldt effektiv ved blot 20 minutters kontakttid.

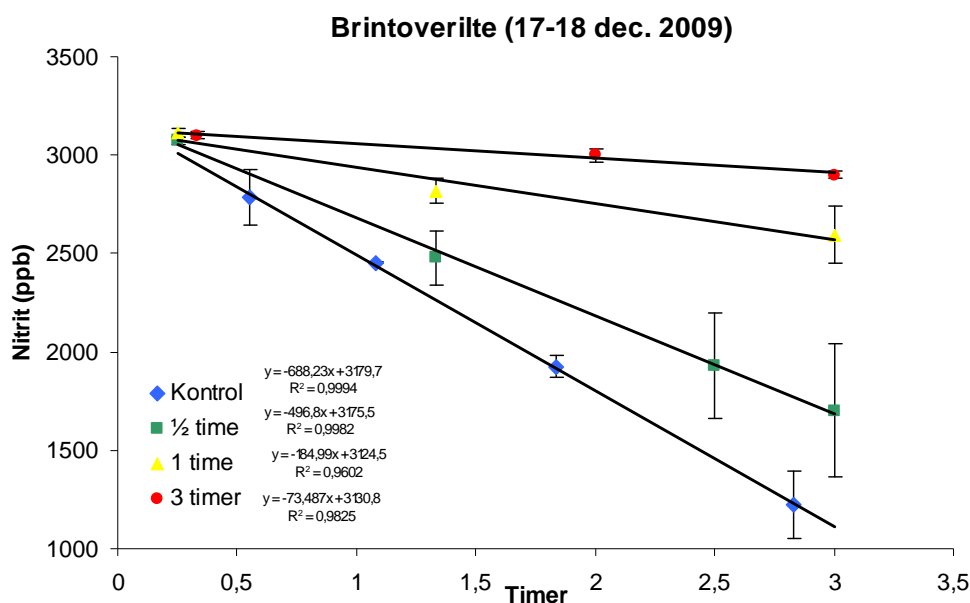


Fig. 8.2.3. Middel \pm std. afv. samt gennemsnitlig omsætningsrater af nitrit-N for de fire forskellige grupper af biofiltre; se tekst ved figur 8.2.2.

Biofilm og mikrobiel aktivitet øger HP spaltningen via katalase og virker samtidig beskyttende i forhold til planktoniske mikroorganismer (Liu m.fl. 1998). Hvordan mikroorganismene, og af særlig interesse de nitrificerende bakterier, påvirkes af HP er ikke tilstrækkelig kendt. Det er uafklaret om hæmningen udelukkende skyldes en deaktivering af mikroorganismene eller om dele af populationerne hæmmes irreversibelt. Forsøg hvor såvel kontakttid som behandlingskoncentration undersøges sammen med kvantitative studier på enkelt bakterieniveau (Live/Dead[®]) vil kunne give oplysninger om disse mekanismer. Ligeledes vil kontrollerede forsøg med bestemmelse af restitutionstid efter eksponering give nyttige oplysninger.

Forsøget kan til en vis grad sammenlignes med forsøget beskrevet i 8.1. Filtrene er af samme type og gruppen med ”høj belastning” er opretholdt under enslydende betingelser, og blev i det nævnte forsøg udsat for en væsentlig lavere koncentration ($C_0 = 15$), idet doseringen foregik på én gang med lynhurtigt henfald og uden ophobning af ammonium eller nitrit efterfølgende.

Konklusionen er således, at filtre med en høj belastning (daglig foder-mængde pr. areal biofilteroverflade) kan tåle at blive udsat for en forbigående kontakt med HP i koncentrationer, der er fundet egnede i laboratorieforsøg (Heinecke & Buchmann 2009).

8.3. Effekt af brintoverilte på nitrit omsætning i biofiltre – betydning af doseringsmængde og kontakttid

Formålet var at undersøge den sammenhængende effekt af brintoverilte doseringsmængde og kontakttid på nitrit omsætning i biofiltre. Her efterstræbes at dække realistiske behandlingsscenarier med udgangspunkt i dosering med ren brintoverilte.

Indledning

Forsøg beskrevet i afsnit 8.2 viste, at biofilterets funktion påvirkes negativt ved længerevarende kontakt med brintoverilte. Jo længere kontakttid desto kraftigere hæmning. Forsøget blev udført ved en fast koncentration på 20 ppm HP, hvilket er relativt højt såfremt anvendelsen finder sted i recirkulerede anlæg. Det er derfor af interesse, at undersøge samspillet mellem lave HP doseringer og forskellige kontakttider.

Metoder

Der benyttes rør fra et eksisterende anlæg (RAS #3), som udtages centralt og overflyttes til kølerum nedsænket i systemvand med beluftning. Anlægget er identisk med det i afsnit 8.2. benyttede, med den væsentlige forskel at den daglige indfodring er reduceret fra 500 til 100 gram/dag og vandskiftet reduceret fra 80 til 20 l/d. Ud fra et statistisk design udføres 13 forsøg med 5 niveauer af $[H_2O_2]$ og eksponeringstid, hhv. 0 – 4,4 – 15 – 25,6 og 30 mg/l samt 0 – 18 – 60 – 102 og 120 minutter. De respektive HP niveauer opretholdes ved brug af HP styring/doserings opstilling (Fig. 8.2.).

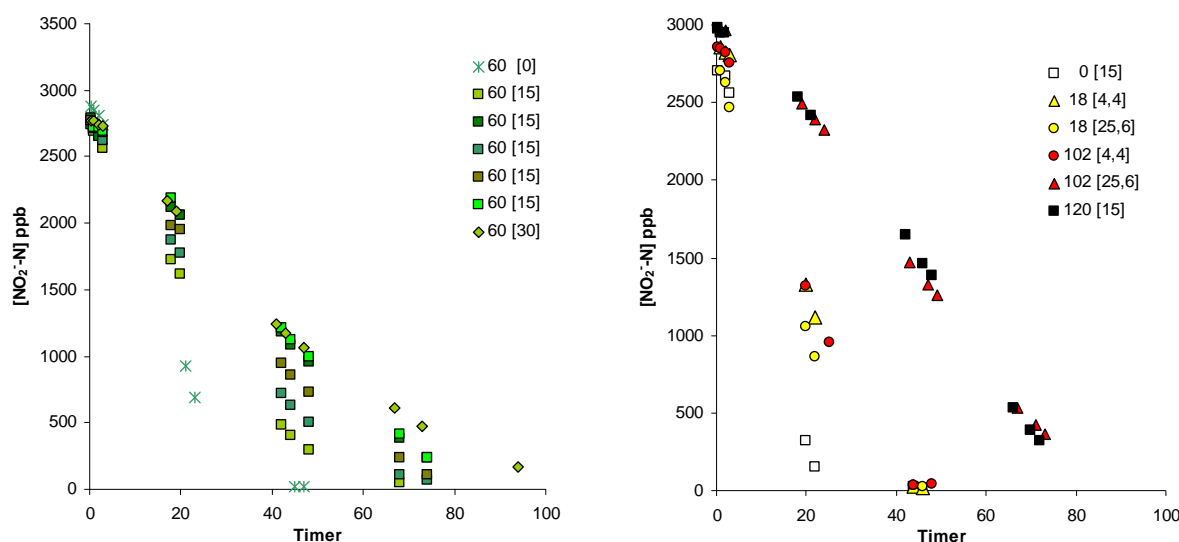


Fig. 8.3.1. Nitrit-N ($\mu\text{g/l}$) koncentrationens forløb fra de 13 forsøg i reaktorrør (2,8 L) hver med en koloniseret bioblok[®] cylinder fra et akvakulturanlæg. Symboler fra hvert forsøg er listet med angivelse af kontakttid (minutter) og koncentration af H_2O_2 i mg/l; således er figuren t.v. forsøg med 60 minutters kontakttid, mens forsøgene t.h. refererer til de øvrige 4 kontaktider.

Efter en given behandlingskombination blev bioblokrørene overført til reaktoropstilling, hvor der efter 15 minutter akklimatisering blev tilsættes en mængde natriumnitrit svarende til en initial nitrit-N koncentration på 3 mg/l. Vandprøver udtoges med regelmæssig intervaller til bestemmelse af nitritindhold (DS 223) og dermed ændring over tid.

Resultater

Der ses af figur 8.3.1. at den generelle omsætning af nitrit var meget langsom sammenlignet med forsøg i afsnit 8.2.

Det biofilterelement, der omsatte nitrit hurtigst, krævede omkring et døgn, svarende til en overfladespecifik omsætning på 33 mg $\text{NO}_2^-/\text{m}^2/\text{dag}$ (kontaktid= 0; figur 8.3.1.). Biofilter elementer udsat for højere HP koncentrationer og længere opholdstid havde endnu lavere omsætning på helt ned til 8 mg $\text{NO}_2^-/\text{m}^2/\text{dag}$. Det bemærkes, at der blev registreret en betydelig variation i forsøg udført under ens betingelser (60 minutter ved 15 ppm H_2O_2), hvilket resulterer i en dårlig forklaringsgrad i den statiske model.

Ved at relatere de tilnærmede nitrit omsætningsrater (som udgangspunkt beregnet som konstant omsætning ved nitrit-N > 0,5 mg/l) med kontrol-forsøget viser forsøget, at de mest udsatte behandlinger medfører en hæmningsgrad på op mod 75 %. Dette er illustreret i nedenstående graf, der dog skal tages med forbehold, jf. variationen i indeværende metode. De fastsatte HP-niveauer blev opretholdt v.h.a. dosering med EC, og holdt sig inden for 3-7 % fra de ønskede værdier (se 9.2).

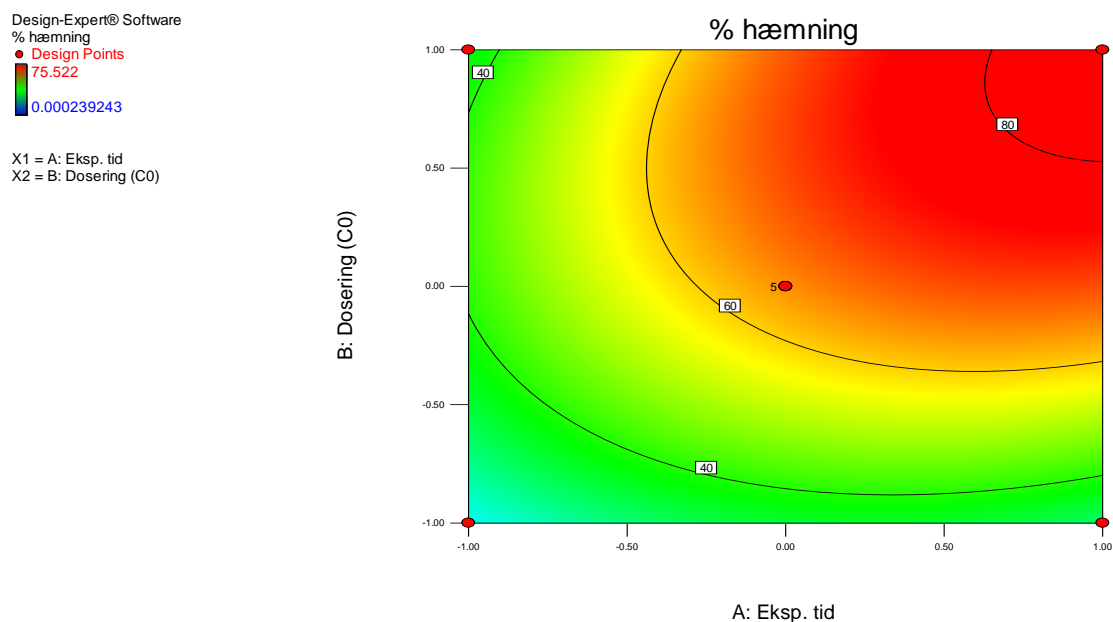


Fig. 8.3.2. Illustration af biofilter hæmningsgrad.

Diskussion og konklusion

Indeværende forsøg lider af det faktum at de benyttede biofilmelementer kom fra et anlæg med et overdimensioneret / ”udpint” biofilter anlæg, hvor den lave daglige indfodring/belastning har sat nitrifikanternes aktivitet på lavt blus. De opnåede resultater er således i størrelsesorden ikke repræsentative for omsætningsrater i filtre fra kommercielle biologiske filtre.

Sammenlignes kontrol forsøgenes omsætningsrater fra forsøg 8.2 og dette forsøg fås hhv. 188 og 33 mg $\text{-NO}_2\text{-N/m}^2/\text{dag}$, ca. svarende til det ændrede forhold i indfodring (5:1).

Indeværende forsøg afspejler således ikke realistiske omsætningsrater, men det må antages at hæmningsgradens afhængighed af de to behandlingsfaktorer – koncentration og kontakttid – følger samme model. Der skal laves forsøg med biofilter fra kommercielle anlæg for at understøtte ovenstående, og for at få et mere klart billede af HPs effekt på nitrifikationen.

Ligeledes kan det tilsyneladende afvigende resultatet, der observeres i det andet ”kontrollforsøg” (60 minutter i anlæg uden brintoverilte) være forårsaget af en metodisk fejl knyttet til selve eksponeringsopstillingen (hanevand med samme temperatur og med 0,4-0,5 pH enheder over systemvandet).

9. BRINTOVERILTE- MÅLE- OG DOSERINGSUDSTYR

9.1. Indledende afprøvning af online brintoverilte måle- og doseringsudstyr

Formålet var at afprøve udstyrspakke med online monitorering (redox og brintoverilte sensorer/elektroder) og feed-back regulering i form af kontrolleret automatisk dosering af brintoverilte i et lukket forsøgsanlæg.

Metode

Der benyttes et måle- og doseringsudstyr der består af en 2-kanals kontroller forbundet med en doseringsenhed (Fig. 9.1.). Kontrolleren modtager signaler fra to målesensorer (redox og HP) der er installeret i en lille kreds, der kontinu-erligt forsynes med systemvand via en separat akvariepumpe. Via kontrolleren kan en doseringsenhed aktiveres, der afhængig af ønsket koncentration (set-point) og systemforbrug vil tilføre nyt HP. Doseringen foregår via en rid-styret slangepumpe forbundet med et brintoverilte reservoir.

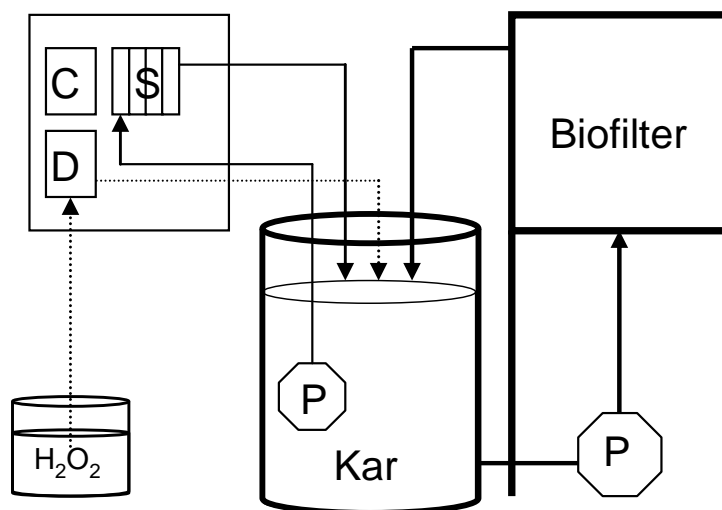


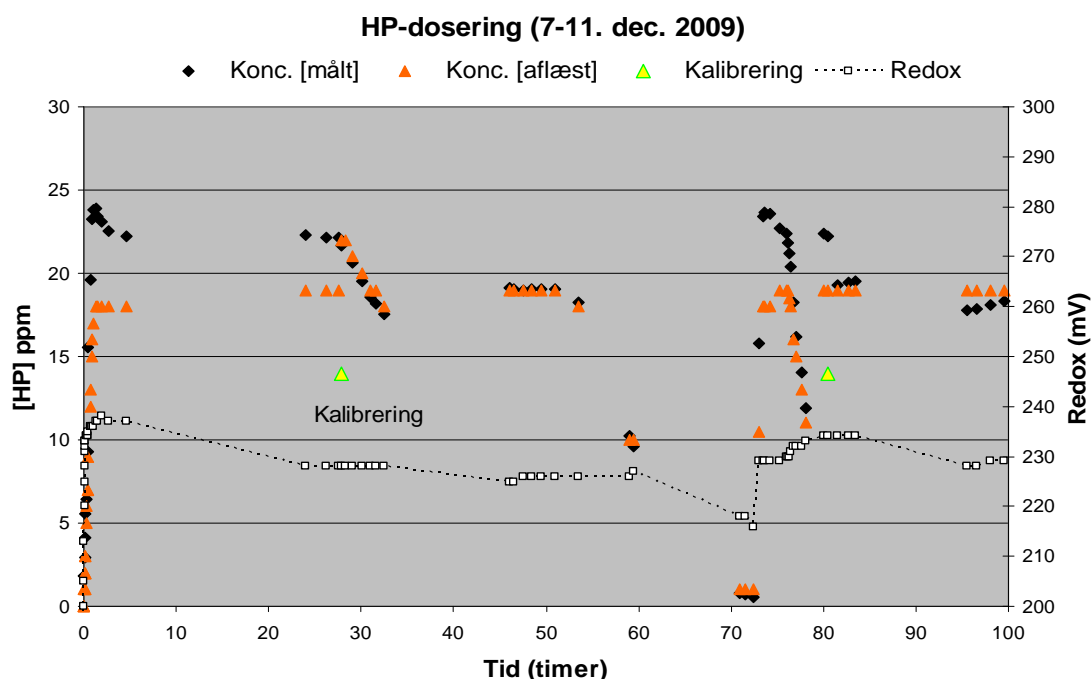
Fig 9.1.1. Forsøgsopstillingen t.v. med måle- og doseringsudstyr påsat biofiltervæggen. Bag det grønne kar er en pumpe (P) der sørger for opretholdelse af cirkulation i anlægget; i karret er en akvariepumpe der forsyner sensorer (S) med systemvand, mens den blå doseringspumpe (D) trækker H_2O_2 fra et reservoir til anlægget. Sondernes signal overføres til kontrolleren (C).

Udstyret blev afprøvet i et lukket pilot-anlæg med tempereret ferskvand, hvor vandet cirkuleres fra et kar til bunden af et hævet biofilter og med overløb retur til karret (2006). Biofiltret fungerede uden filterelementer, men der blev også lavet forsøg hvor seks koloniserede Bioblok-cylindre ($\sim 1,5 \text{ m}^2$ overflade) blev udtaget fra et andet anlæg og kortvarigt isat. Under doseringsforsøget var der ingen fisk i karret. Undersøgelsen bestod i at følge

online målinger ved eksperimentelle ændringer (kalibrering, ændring af set punkter, tilførsel af organisk materiale) og samtidig analysere vandprøver for HP til verifikation af måleværdier.

Resultater

Forsøget indeholdt en række ”begivenheder”, i form af opstart ($t=0$) og afbrydninger af dosering ($t= 27$; $t= 53$ og $t= 75$ timer) i forbindelse med bestemmelse af omsætningsrater. Ved opstart sættes ønskekonzentrationen til 17 mg/l, og der observeres en hastig koncentrationsforøgelse og en stabilisering på det ønskede niveau (Fig. 9.1). Der er en vis overensstemmelse mellem sensor måling og analytiske måleværdier, dog er visningen generelt lavere end de målte værdier. HP koncentrationen opretholdes med beskeden HP tilførsel (set punkt 18 mg/l) over et døgn, og efter kalibrering af HP sonden ($t=27$) afbrydes doseringsenheden. I denne periode hvor HP falder fra 22 til 17 mg/l er der fuld overensstemmelse mellem display og analytisk værdi. Der blev herefter observeret opretholdelse af 18 mg/l HP niveauet og god overensstemmelse mellem aflæste og analyserede værdier. Ved afbrydelsen efter 52 timer observeredes overensstemmelse mellem online måling og analytisk værdi i hele måleintervallet fra 0 til 18 mg/l.



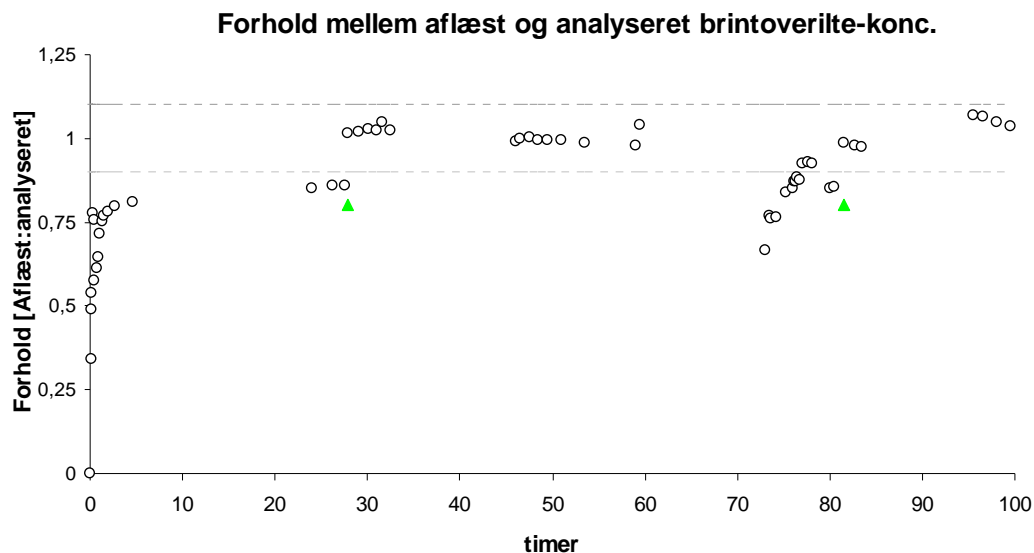
Figur 9.1.2. System historik efter opstart med måling og dosering af brintoverilte (B) i et lukket recirkuleret anlæg med hanevand (pH 8,2; 20 °C). Redox potentiale (mV) og brintoverilte-koncentrationen er målt online (▲) og sammenholdt med analytiske/spektrofotometriske bestemmelser af B. De grønne og det gule felter angiver perioder med afbrudt dosering, hhv. uden og med biofilterelementer i systemet til undersøgelse af omsætningsrater. HP-proben er kalibreret to gange (punktkalibrering ved $t= 27$ og $t= 81$ timer ▲) ud fra analyserede værdier.

Til tiden 73 timer overføres seks bioblok cylindre (biofilterelementer fra anlæg med høj belastning) og styringen med dosering aktiveres. Tilbagereguleringen til en koncentration på 18 mg/l foregår som indledningsvis beskrevet. Display værdier er lavere end de sammenhørende målte værdier, med forskel på op til 5 mg/l ($\sim 30\%$), der udlignes ved afbrydelse af dosering. Omsætningen af HP er betydelig større i denne periode. Efter endnu en dosering til 18 mg/l foretages en kalibrering, og i den resterende forsøgsperiode opretholdes en koncentration mellem 17,2 og 18,5 mg/l.

Vandfasens omsætning af HP er beregnet til 820 mg/time [$T=30$], mens den samlede omsætning inklusiv biofilter-elementer var 1890 mg/t [$T=75$]. Biofilterets omsætningskapacitet beregnes da til $(1890-820 \text{ mg/l})/1,5 \text{ m}^2$ per time $\sim 0,7 \text{ g HP/m}^2/\text{time}$.

Redoxværdien øges umiddelbart ved tilsætning af HP om end ændringen ikke er direkte proportional med HP koncentrationen, og aftager langsommere end fjernelsen af HP.

Forsøget inkluderede ikke en eksakt registrering af doseringsmængden; doseringsintensiteten (periodisk $\sim 5-10\%$) blev noteret, om end dette ikke kan bruges kvantitativt.



Figur 9.1.3. Illustration af overensstemmelse mellem aflæst og analyseret brintoverilte-konc. Trekant-symboler viser de to tidspunkter for kalibrering, og de stiplede linier angiver interval for $\pm 10\%$ overensstemmelse mellem online måling og analyseret værdi.

Diskussion og konklusion

Den indledende afprøvning af udstyret viste, at det er i stand til at hæve HP koncentrationen og opretholde denne som forventet. Efter kalibreringer er der en høj grad af overensstemmelse mellem det analyserede og det, der viser på displayet. Der var en tendens til en indirekte overdosering ved koncentrationsforøgelse efter doseringsophør, og det kræver regelmæssig kalibrering. Forsøget her blev afviklet i relativt rent vand, og brugen af de koloniserede biofiltre elementer forringede ikke vandkvaliteten så det påvirkede EC udstyret. Det er sandsynligt, at anvendelse i anlæg med større organisk belastning kan give anledning til tilstopning i udstyrets forfilter og derved svække gennemstrømning og målesignal (se 9.3). I så fald vil et større forfilter eller placering af HP sonden direkte i en vandstrøm være en løsning på problemet.

Logning af HP reservoirets vægttab kunne med fordel have været anvendt til estimering af specifikke begivenheder og danne grundlag for beregning af absolut HP forbrug.

9.2. Opretholdelse af forskellige brintoverilteniveauer

Formålet var at undersøge det automatiske måle- og doseringsudstyrs evne til at opretholde og skifte brintoverilte koncentrationsniveau.

Metode

I to forskellige forsøg benyttes opstilling beskrevet i afsnit 9.1.

I det ene forsøg skal 9 koloniserede biofiltre holdes i anlægget i op til 3 timer med en konstant HP koncentrationen på 20 mg/l.

I et andet forsøg skal der etableres 4 niveauer af HP (4,4; 15; 25,6 og 30 mg/l) hvor et forskelligt antal biofilterelementer skal være nedsænket i op til 2 timer.

Resultater

Det ene forsøg (Fig. 9.2.1.) viste god sammenhæng mellem aflæste display værdier og værdier fra vandanalyser. Der var god overensstemmelse under forsøget med eksponeringen af biofilterelementer, med den laveste målte brintoverilte koncentration på 19,2 ppm svarende til en afvigelse fra set-point på mindre end 5 %. Der var periodisk dosering gennem hele perioden på op til 20 %, denne mængde er dog ikke kvantificeret.

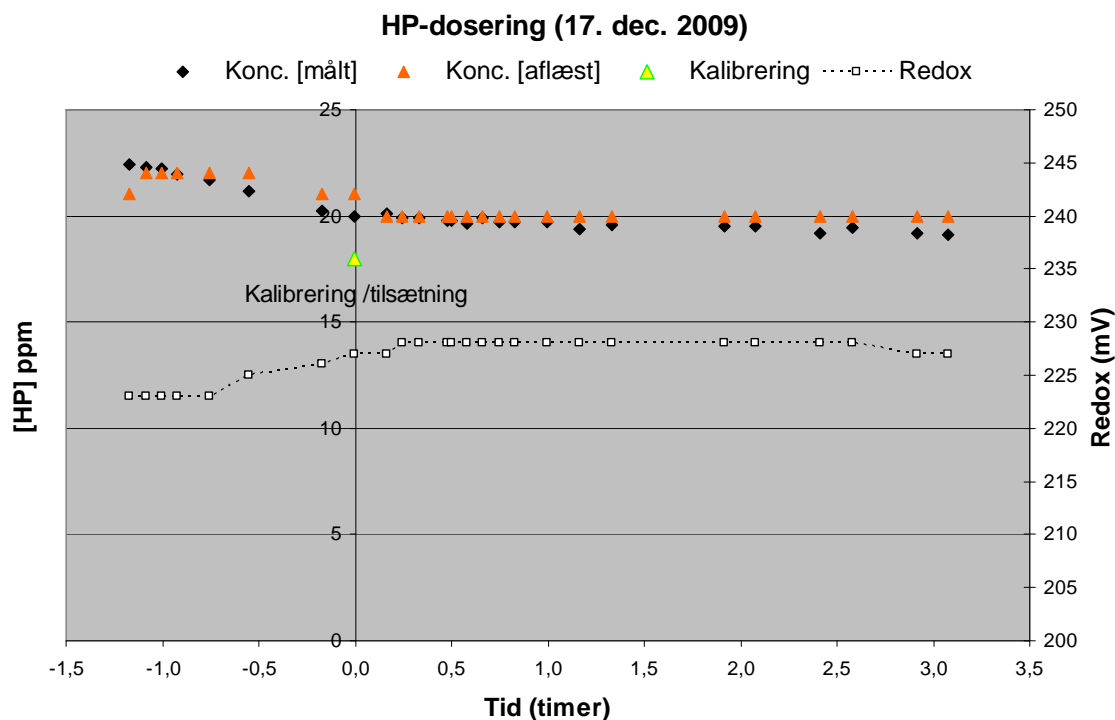
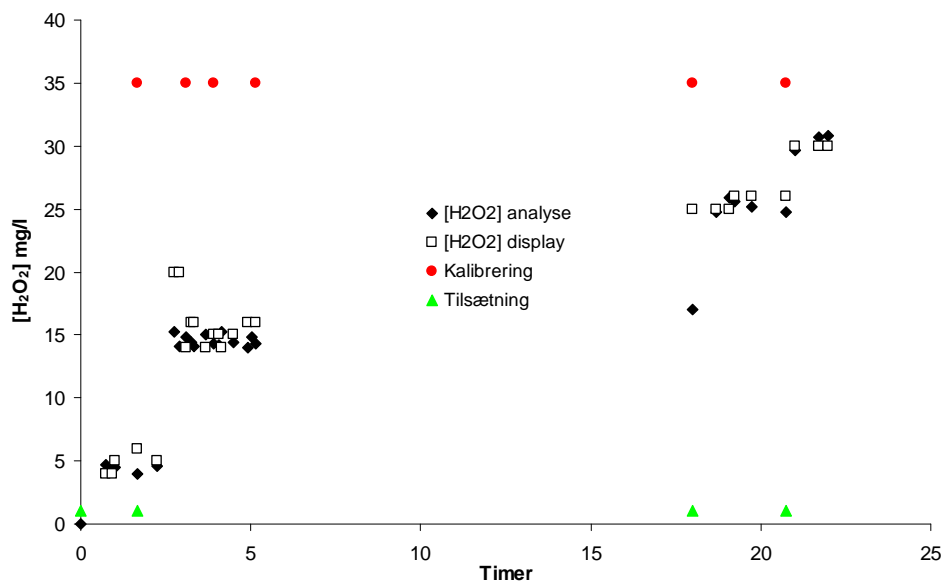


Fig. 9.2.1. Opretholdelse af [HP] under eksponeringsforsøget hvor 3*3 biofiltre overflyttes til opstillingen til tiden $t=0$. Af læste værdier vist med røde symboler; analyseværdier med sorte symboler.

Det andet forsøg afveg en smule, da springene til de forskellige niveauer blev suppleret med manuel tilsætning (af tidsmæssige hensyn); på figur 9.2.2. markeret med grønne trekantsymboler. I forsøget blev HP sonden regelmæssigt kalibreret (markeret med runde røde symboler), hvilket øgede graden af overensstemmelse. I forsøgene blev de gennemsnitlige koncentrationer på hvert plateau målt til hhv. 4,4 – 14,4 – 25,2 og 30,4 mg HP/l, hvilket svarer til en afvigelse fra ønskekonzentrationerne på op til 0,6 mg/l.



Figur 9.2.2. Illustration af brintoverilte koncentration i forsøgsopstilling (forsøg). Redox værdi ikke indtegnet; start 205 mV; herefter øget til 250 – 255 mV gennem hele perioden.

Diskussion og konklusion

Undersøgelserne viste, at måle- og doseringsudstyret kunne bruges til at opretholde forskellige ønskekonzentrationer. I begge tilfælde giver det eksperimentelle fordele, idet en eksakt dose (koncentration * kontaktid) kan opnås. Forsøgene viste også, at kalibrering kan være nødvendig og derved øges graden af overensstemmelse. Det antages, at tilsvarende funktion og overensstemmelse kan opretholdes i andre typer anlæg, såfremt det sikres at HP sonden får en jævn og konstant vandtilførsel under hele behandlingsperioden.

9.3 Dosering, monitering og opretholdelse af HP i anlæg med fisk

Formålet var at afprøve det automatiske måle- og doseringsudstyrs evne til at opretholde en given brintoverilte koncentration i anlæg med fisk over en længere periode.

Metode

Der blev lavet forsøg i to anlæg. Begge anlæg var 15 °C, og hver med 125 gram foder og 20 liter vandskifte pr. dag. I karrene hver med ca. 500 liter vand var der ca. 12 kilo 300 grams ørreder.

Ved det simulerede vandbehandlingsforsøg blev fremføring fra rislefiltret og hvirvelseparatoren afbrudt, så fiskene i karret var i et lukket system med beluftning.

Der blev herefter i begge anlæg doseret HP svarende til en initialkoncentration på 10 mg/l. Det ene system var forbundet med HP måle/doseringsenheden, mens det andet fungerede som kontrol uden ekstra HP forsyning. Under forsøget blev der udtaget vandprøver til analyse af HP; online værdier af HP og redox blev registreret sammen med vejedata.

Resultater

I anlægget med automatisk dosering blev der tilsat HP svarende til 10 mg/l indledningsvis. Da udstyret målte lavere værdier end de faktiske, analyserede værdier blev der doseret ekstra 3 gram brintoverilte de første 15 minutter. Efter 1½ time, hvor HP koncentrationen når ned på 10 mg/l er der atter behov for dosering og den følgende 1½ time doseres yderligere brintoverilte svarende til 5,5 gram.



Fig. 9.3.1. Forsøgsopstilling med ElectroCell måle- og doseringsudstyr til HP (udstyr på front af karret). T.h. for vægten er HP reservoir på vægt.

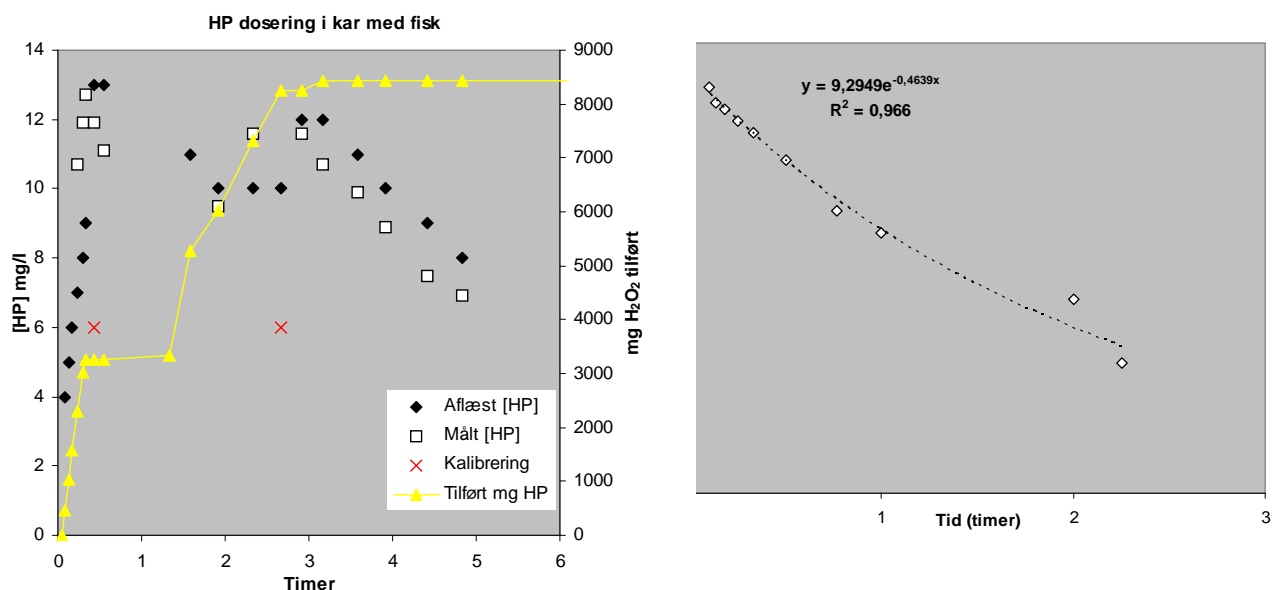


Fig. 9.3.2. Data fra forsøg med automatisk dosering af HP til anlæg med en 3% HP opløsning (t.v.) T.h. ses henfald efter HP tilsætning til kontrolanlæg. Forventet startkoncentration er 10 mg/l HP i begge tilfælde.

Den samlede tilsætning over tre timer svarer til yderligere 17 mg HP/l. Uoverensstemmelserne mellem de aflæste og målte værdier skyldes problem med tilstopning af forfilter, der medførte reduceret vandflow over HP sensor. Værdierne målt fra tiden $t = 3$ timer er målt efter afbrydelse af doseringsenhed og skyldes mikrobiel nedbrydning af HP. Figur 9.3.2. t.h. viser et traditionelt henfaldsforløb i en behandling hvor HP tilsættes af én gang.

Diskussion og konklusion

I dette forsøg blev det vist, at der skal doseres betydelige mængder HP for at opretholde en given HP koncentration. Forsøget viste også, at uregelmæssigheder i vandflow samt utilstrækkelig akklimatiseringstid kan medføre betydelige diskrepanser mellem målte og sensor aflæste værdier. Det målte forbrug på 272 gram 3,1% HP, svarende til 8,5 gram HP i 500 liter over tre timer ($\sim 5,5$ mg HP/L i timen) er ca. dobbelt så højt som værdier fra afsnit 7.2. Forskellen er foruden temperaturen (hhv. 15 og 10 °C) sandsynligvis også fremkommet på grund af kar og hvirvelseparatorens mikrobielle bidrag fra kontaktflader.

10. PEREDDIKESYREOMSÆTNING

10.1. Effekt af temperatur og doseringsmængde på omsætningen af pereddikesyre

Formålet var at undersøge temperaturens betydning for omsætningen af PE i vandfasen, og beskrive henfaldsforløbet ved forskellige doseringsmængder.

Metode

Der blev benyttet systemvand fra et recirkuleret anlæg med et COD indhold på ca. 70 mg/l. Der er udført triplikat forsøg ved to temperaturer og et batch-forsøg med 5 temperaturniveauer og 5 doseringsniveauer i stil med forsøg beskrevet i afsnit 7.1.

Resultater

PE nedbrydningen foregår umiddelbart og mere ”stejlt” end et eksponentielt henfalds-forløb. Nedbrydningen kan beskrives med følgende 2. ordens reaktion:

$$C_t = 1 / ((1/A)+B),$$

hvor C_t = koncentrationen til tiden t , og A og B værdier der udledes ved kurvetilpasning. $A = C_0 - D$, hvor C_0 er initialkoncentrationen og D = momentant forbrug (mg/l); B er en 2. ordens konstant

Figur 10.1.1. viser de målte koncentrationer af PE i triplikat forsøg (N=6) udført ved 10 og 20 °C. Den forventede startkoncentration (C_0) ved $t=0$ er 1,0 mg/l og det ses at der i begge tilfælde kun kan måles 79 og 84 % ($D = 0,21$ og $0,16$ mg/L). Der er ligeledes en signifikant forskel på ratekonstanten B , der er på 0,179 ved 10 °C og 0,318 ved 20 °C. hvor A og B er fundet i LoggerPro 3.2.

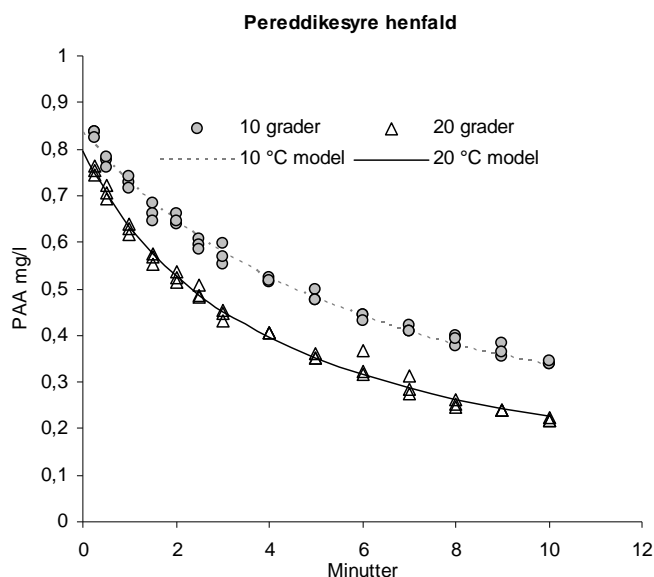


Fig. 10.1.1. Omsætning af pereddikesyre umiddelbart efter tilsætning til vand fra fiskeanlæg. Forsøg ved 10 °C (○) er beskrevet med $C_t = 1/(1/0,84 + 0,179t)$, mens forsøgene ved 20 °C (Δ) kan beskrives med $C_t = 1/(1/1,79 + 0,317t)$.

Forsøgene afviklet ved forskellige temperaturer gav lignende henfaldsforløb. Det ses af figur 10.1.2. at der er en betydelig momentan fjernelse (D) af PE, der for forsøgene ligger i størrelsesordenen på 0,4 mg/l.

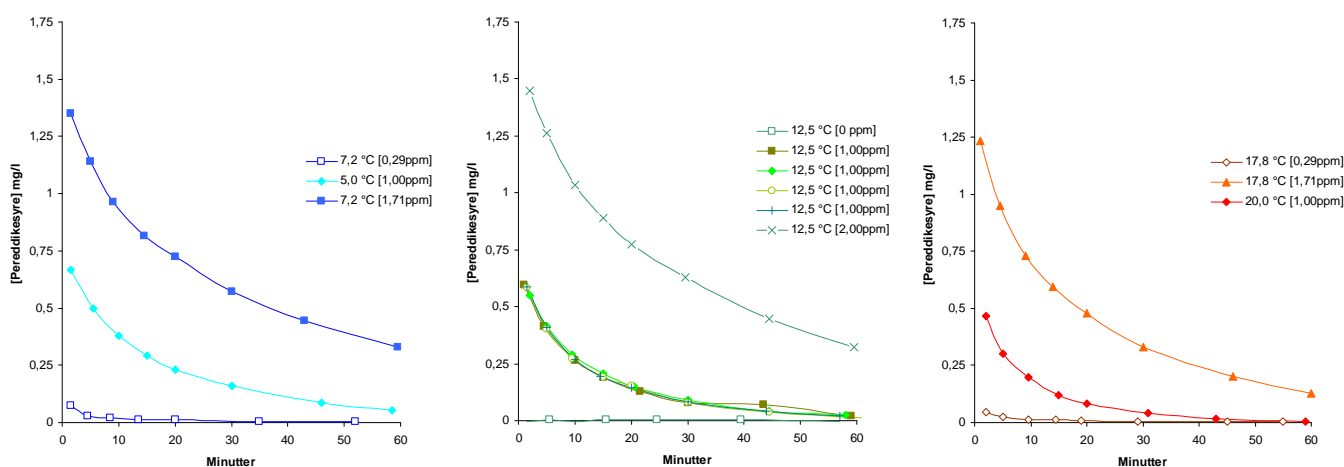


Fig. 10.1.2. Data fra 12 forsøg med bestemmelse af PE omsætningen ved forskellige temperatur og doseringsmængde (C_0 angivet i klammeparentes).

Dette er i overensstemmelse med Wagner et al. 2002 og Falsinisi et al. 2007, der også observerede disse karakteristika. Forsøgene viser en meget høj grad af overensstemmelse ved centerforsøgene (4 replikate forsøg, fig. 10.1.2. midten), der vidner om meget lav målevariation. Den statistiske analyse af datasættet viser, at der er signifikant effekt af temperatur og doseringsmængde på konstanterne D og B. Den momentane fjernelse er positivt korreleret med temperaturen og doserings-mængden (Fig. 9.3.3), mens B raten stiger med øget temperatur og falder ved øget

doseringsmængde. Det fremgår af datasættet, at den relative betydning af temperaturen for omsætning af PE er væsentlig mindre end tilfældet er for HP.

Design-Expert® Software
Initial demand

● Design Points

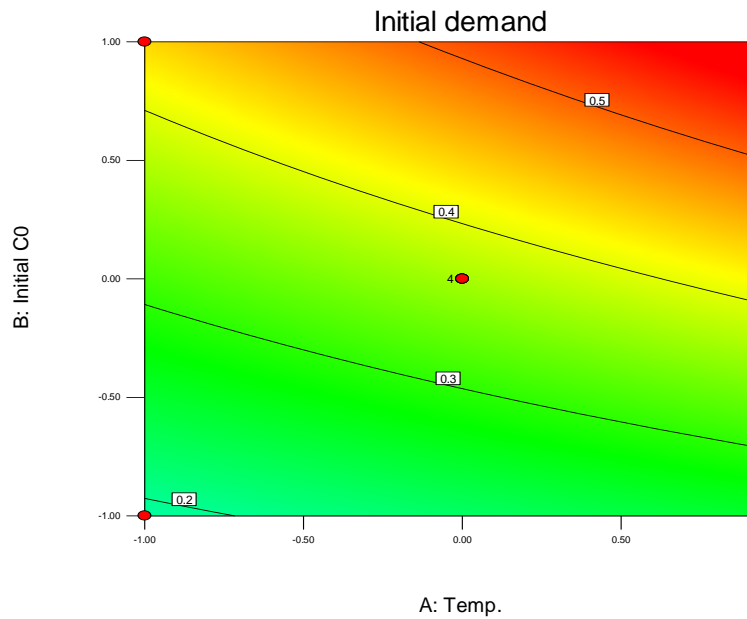
0.552044

0.00318579

X1 = A: Temp.

X2 = B: Initial C0

Fig. 10.1.3. Sammenhæng mellem vandtemperatur og doseringsmængde på det umiddelbare PE forbrug. Temperaturaksen spænder fra 7,2 til 17,8°C, mens doseringen går fra 0,2 til 1,8 mg/l PE. Centrale forsøg er udført ved 12,5°C og 1 mg/l.



10.2. Forsøg med redox som indikator for pereddikesyre-niveau

Formålet var at undersøge sammenhæng mellem PE og redox måling ved forskellige behandlingssituationer.

Metode

Opstillingen som beskrevet i afsnit 9.1. blev benyttet. Der blev benyttet ca. 350 liter systemvand ved 18 °C (lav COD og BOD; pH ~7,9).

Ved tre lejligheder blev en kendt mængde PeraquaPlus tilsat svarende til en forøgelse af pereddikesyre på hhv. 0,1 – 0,5 – og 1,0 mg PE/l ved total opblanding (se Fig. 10.2). Under forsøget blev redox værdierne målt v.h.a. ElectroCell udstyret og vandprøver blev udtaget til direkte analyser af PE.

Resultater

Ved tiden $T = \frac{1}{2}$ time blev der tilsat PE svarende til 0,1 mg/l. Tilsætningen medførte en kraftig umiddelbar forøgelse i redox som følge af tilførslen af det oxidative stof. Analyse af vandets PE indhold viste tæt på 100 % genfinding, og en hurtig efterfølgende nedbrydning. Redox stiger fra 185 mV ved start og topper ved 235 mV (delta ~50 mV) ca. 20 minutter efter PE er tilsat – på et tidspunkt hvor der ikke er mere målbart PE i anlægget.

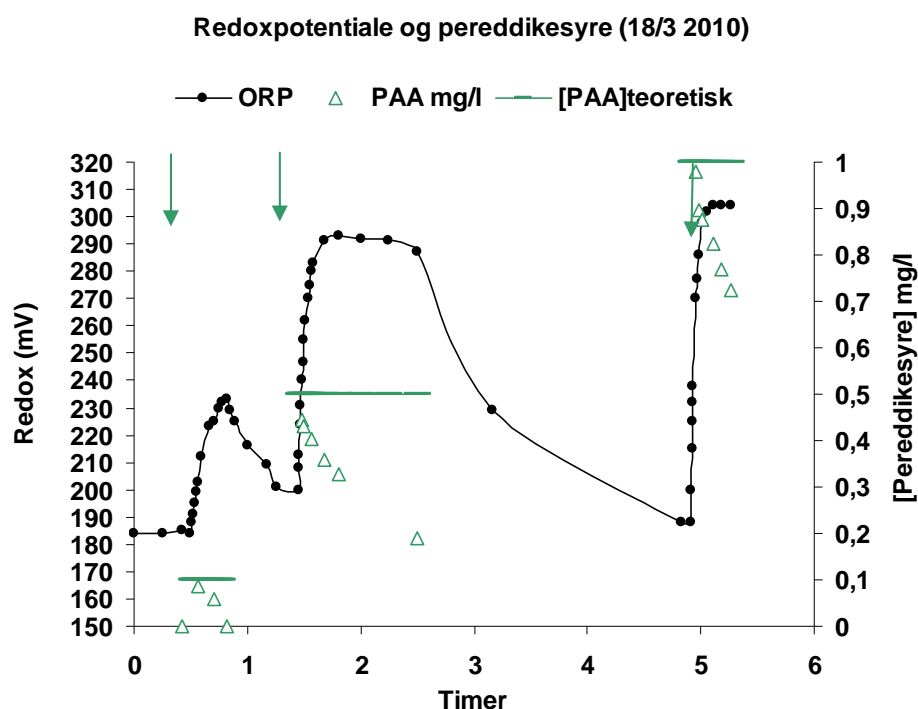


Fig. 10.2. Registrering af redox potentiale i mV (●) ved forsøgsafvikling i pilot anlæg hvor PE tilsættes af tre omgange (markeret med pile) og hvor PE koncentrationen bestemmes analytisk.

Ved en efterfølgende 5 gange dosering øges redox til 290mV fra et udgangspunkt på 200 mV (delta ~90 mV). Igen observeres en "forsinket" værdi på et tidspunkt hvor PE er omsat cmed ca. 40 %. PE aftager med en halveringstid på ca. $\frac{1}{2}$ time. Sidste tilsætning af PE ~1,0 mg/l medfører en

redox forøgelse på ca. 120 mV, hvor niveauet holdes stabilt forsøget ud. Der observeres ingen direkte sammenhæng mellem [PE] og redox, men forøgelse i redox som funktion af PE tilsætning (C_0) kan beskrives med følgende:

$$Y = 25,9 \ln(C_0) + 109,$$

hvor Y er ændring i redoxpotentiale (mV) og C_0 er initialdosering.

Diskussion og konklusion

Der er ingen umiddelbar og direkte korrelation mellem vandets aktuelle indhold af PE og tilhørende målinger af vandets redoxpotentiale. Da redox sensoren i forsøget reagerer hurtigt på tilstedeværelsen af PAA, er der ingen grund til at antage at uoverensstemmelsen beror på forsinket responstid. Redox potentialet udtrykker opløsningens oxidationsniveau, hvor en høj elektronvillighed indtræder ved tilstedeværelsen af oxidationsmidler ("iltningniveau"). Redox er på mange måder analog til vandets pH, hvor det som bekendt er vandets indhold af brintioner (H^+), der karakteriserer intensiteten uden dermed at sige noget om syre/base kapaciteten [der er ingen direkte linearitet mellem tilsætning af en syre og den resulterende pH]. Såfremt det udelukkende var PE der bidrog til redox potentialet, ville koncentrationsændringer i PE medføre umiddelbare ændringer i redoxpotentiale, hvilket ikke er tilfældet i indeværende forsøg. Stigningen i redox som følge af PE doseringsmængden kan tænkes at være en gavnlig indikator til at sikre, at en given startkoncentration opnås i forbindelse med vanddesinfektion, om end det ikke vil give oplysninger om opretholdelsen af PE koncentrationen.

10.3. Øvrige forsøg med pereddikesyreprodukter

Der findes en snes forskellige kommercielle pereddikesyre-holdige produkter, hvor koncentrationerne for begge aktive stoffers (HP og PE) vedkommende varierer fra 5 til 40 %. I Danmark benyttes produkterne Divosan, Detarox, Peraqua+ og Incimaxx Aquatic. Det fremgår ikke, hvilke øvrige stabiliserende stoffer og detergenter, der findes i produkterne, men det indvirker sandsynligvis på produkternes toksicitet og giver forskellig slimløsnende effekt.

Forsøg med forskellige behandlingstider

I efteråret 2009 blev der lavet forsøg på et dambrug med simulerede gentagne vandbehandlinger med brug af Peraqua+ og Incimaxx Aquatic (Arvidson m.fl. 2009). I 10 kummer med hver ca. 200 styk 50 grams ørreder blev begge stoffer tilsat i normal anbefalet dosis (10 ml/m^3 i gennemstrømning) og i tredobbelt dosis med kort (gennemstrøm) h.h.v. lang opholdstid (1 times recirkulering) og sammenlignet.

Forsøgene viste, at Incimaxx Aquatic ved normal behandling ikke påvirkede fiskenes overlevelse, men at en øget dosering og en øget opholdstid

medførte gælleskader og høj, akut dødelighed (100 % dødelighed ved samtidig høj dosering og lang opholdstid; 8-20 % dødelighed ved øget kontakttid eller forøget dosering). For PerAqua+'s vedkommende blev der kun registreret døde fisk ved behandling med tredobbelt dosering og forøget kontakttid (alle fisk døde i løbet af fire dages behandling), mens de øvrige behandlinger ikke påvirkede dødeligheden i forhold til kontrolgruppen.

Forsøget understøtter stoffernes forskellige toksicitet, og viste at sikkerhedsmarginen er relativt snæver.

Forsøg med omsætning af pereddikesyre i biofiltre fra kommercielt anlæg

PE's omsætningshastighed i kontakt med biofiltre elementer fra et kommercielt dambrug blev undersøgt i efteråret 2009 (se afsnit 7.4).

Forsøgene viste, at omsætningen i vandfasen var betydelig (halveringstid på ca 1 time ved dosering på 2 mg/l) og væsentligt højere ved kontakt med biofilter medier. Ved fyldningsgrader på ca. 50 % blev 2 mg/l PE fjernet på mindre end ti minutter, svarende til overfladespecifik omsætning på op mod 30 mg PE/m² biofilter i timen.

Resultaterne viste, at vandfaseomsætningen vanskeliggør opretholdelse af en jævn, lav PE koncentration i store enheder og at der vil være behov for spredt dosering. Undersøgelsen omfattede ikke estimering af nitrifikanternes svækkelse som følge af vandbehandlingen, hvilket forventes undersøgt i anden sammenhæng. Brugen af PE i anlæg med biofiltre bør således indeholde metoder til at undgå effekt på nitrifikanter, men kan dog også omfatte forhold af betydning for decideret tilsigtet desinfektion af biofilter sektioner.

Forsøg med vandbehandling i recirkulerede anlæg med biofiltre har vist, at PE kan påvirke biofiltrenes stabilitet. I en undersøgelse med tilsætning af PE i doser svarende til 1,0 – 2,0 og 3,0 mg/l PE til svagt belastede biofiltre blev der målt hurtig omsætning af PE og efterfølgende ophobning af nitrit (Pedersen m.fl. 2009). Påvirkningen var minimal ved 1,0 mg/l PE, men betydelig ved de øvrige doser med nitritudvikling op til 5 mg/l NO₂⁻N, hvilket igen viser, at behandlingsråderummet er relativt snævert.

11. KONKLUSIONER

Forsøgenes udfald kan bruges i en række forskellige vandbehandlings-situationer. For begge stoffer er vigtigheden af at kende den faktiske dose (kontaktid * koncentration) tydeliggjort og er dermed en forudsætning for at opnå en tilstrækkelig, forventet effekt. Stoffernes hurtige omsætning skal tages in mente, især ved længerevarende behandlinger, for at forhindre underdosering og derved undgå ineffektiv behandling. Samtidig indebærer den hurtige nedbrydning, at udledningsniveauerne SSV vil kunne opfylde vandkvalitets-kriterierne for HP og SSV PE.

De væsentligste forskelle mellem HP og PE er følgende:

- 1) HP nedbrydes mikrobielt, PE ved kemisk oxidation
- 2) det indebærer, at temperaturen spiller en stor rolle for HP's omsætningshastighed; men har minimal effekt på PE's
- 3) HP tilsættes i højere koncentration end PE (typisk > 50 x)
- 4) HP produkterne er langtidsholdbare og mere stabile end PE
- 5) HP koncentrationen kan måles online med en sensor
- 6) HP mindre giftig overfor fisk og biofilter sammenlignet med PE

Begge stoffer er relativt lette at arbejde med og er ikke i samme grad sundhedsskadelige, som tilfældet med formalin. Begge nedbrydes hurtigt, hvorved udledningsrisiko minimeres og VKK-overholdelse lettere kan sikres.

Brintoverilte og traditionelle anlæg

Brugen af ren brintoverilte i kommercielle anlæg vil være et godt alternativ til det andet brintoverilteproduktet natriumpercarbonat (NPC; DMU 2008). Ren HP kan lav-doseres over en længere periode og omsætningen vil medføre iltudvikling uden at påvirke pH. Retningslinier for behandlingen bør omfatte såvel sikring af en given minimal HP koncentration (sticks eller farvereaktion), tilstrækkelig opblanding, samt måling af ilt og opmærksomhed på fiskenes velbefindende under og efter behandling.

Brintoverilte og recirkulerede anlæg med biofiltre

Brugen af ren brintoverilte i recirkulerede anlæg med biofiltre er et bedre og mere sikkert alternativ end NPC, da pH værdien ikke øges og derved i mindre grad påvirker fisk og biofilm. I anlæg med lange opdrætsenheder/sektioner bør doseringen fordeles og foregå over en længere periode for at kompensere for henfald. Overvågning af HP koncentrationen kan ske ved brug af sticks, farverektion eller ved brug af HP sensor. Vandbehandlingen er mest sikker, hvis (overskuds-) dosen til biofiltret minimeres. Det anbefales at begynde med lave HP doseringer og følge udviklingen af ammonium og nitrit i systemvandet efter endt behandling.

Pereddikesyre-anvendelse i akvakulturanlæg

Det er vigtigt at kende produktets styrke (indholdet af PE) ved en behandling samt at sikre, at hele behandlingsenhedens vandfase eksponeres for PE. Disse forhold kan have afgørende betydning for effektiv behandling i anlæg med store sektioner, hvilket bør afhjælpes via velovervejet dosering og registrering af behandlingskoncentration ved brug af sticks. Her bemærkes det, at der ikke findes sensitive sticks, der dækker det lave koncentrationsniveau som benyttes under vandbehandling. Der er ikke fundet en velegnet sensor til online registrering af PE, hvilket ellers kunne have et stort anvendelsespotentiale, ikke blot i akvakultur sammenhæng. Længerevarende PE eksponering (flere timer) kan tilsyneladende være uforeneligt med fiskenes ve og vel, og det stiller således høje krav til fiskemesteren såfremt PE benyttes i lukkede recirkulerede anlæg. Stoffets giftighed overfor fisk og biofilter bør således afdækkes ved afprøvning af relative lave doser af PE og samhörørende målinger/observationer. PE's omsætning er stort set temperaturafhængig og overvejende relateret til mængden af organisk materiale.

Desinfektion af anlæg og biofiltre

Begge stofgrupper kan med fordel benyttes i stedet for formalin når hele anlæg eller sektioner heraf skal desinficeres. Især har PE vist sig effektiv til decimering af et bredt spektrum af patogener (parasitter, bakterier, virus, sporer m.m.). Begge produkter kan ved høje koncentrationer bruges til afrivning af biofiltermateriale (biofilm kontrol).

Driftsmæssige forbehold i den forbindelse kan være kraftig filmafrivning, der kan føre til markant forøget stof indhold i vandfasen med effekt på fisk og anlæg (f.eks. tilstoppe mikrosigte). Enkelte dambrug har indført periodisk desinfektion af biofilter sektioner med henblik på optimering af biofilter-drift og reduktion af geosmin-producerende mikroorganismer.

Øvrige forhold

Flere forsøg i indeværende rapport har været udført med biofiltre og/eller biofilter elementer fra anlæg med relativt lav belastning. Biofilmens tykkelse har derfor været meget tynd og ikke repræsentativ for kommercielle anlæg. Det antages, at filtrenes tykkelse og robusthed indenfor et vist interval er korreleret med stofbelastningen (mængden af foder eller kvælstof pr. arealenhed biofilter pr. tid). Et hårdere belastet filter vil være mere robust og mindre sårbar overfor periodisk påvirkning af hjælpestoffer som HP og PE, da omsætnings-hastigheden øges og graden af beskyttelse i biofilmen også er forøget. Værdierne i indeværende rapport underestimerer således omsætningsrater og overestimerer effekter på nitrifikationsprocesserne.

De indledende afprøvninger med måle- og doseringsudstyr herunder brugen af redox og HP sensor viste, at der for HP's vedkommende er gode muligheder for at benytte en teknisk løsning til opretholdelse af en given HP koncentration under vandbehandling via et simpelt feed-back system. Der kan opstå løsrivelse af biofilm under HP dosering hvilket kan nedsætte vandflow over sensoren, men her kan simple tekniske løsninger forhindre dette i at påvirke måleresultatet.

12. ANBEFALINGER OG PERSPEKTIVER

HP og PE kandiderer begge som effektive hjælpestoffer til akvakulturbrug. Det praktiske erfaringsgrundlag er fortsat begrænset, men teoretisk har stofferne velegnede antimikrobielle egenskaber, der kan udnyttes til bekæmpelse af parasitter eller til desinfektion af anlæg. Fiskedræberparasitten *I.multifiliis* volder periodisk problemer på en lang række anlæg, og HP og PE kunne formentlig benyttes til hel eller delvis erstatning af formalin, og her vil periodisk gentagne vandbehandlinger eksempelvis kunne bestå i brug af alternerende hjælpestoffer.

En miljømæssig optimal løsning er systemer, der er indrettet med henblik på maksimal forebyggelse mod patogener. Disse anlæg, som typisk omfatter helt afskærmede/overdækkede anlæg og omfattet af et veldefineret veterinært sikkerhedsprogram (biosecurity, vaccinationsprogrammer og karantæne faciliteter m.m.) er imidlertid ikke særligt udbredt i Danmark, da de ikke er rentable ved traditionel ørredproduktion. Eksisterende vandbehandlings-teknikker som UV og ozon kan være en potential driftsinvestering for visse dambrug i bestræbelserne på en bedre vandhygiejne og øget fiskeproduktion.

Online monitoring af brintoverilte kan blive et vigtigt styringsredskab ved anvendelse af HP på større akvakulturanlæg. Det vil kræve relativt simple tekniske løsninger og der skal sikres, at sensorer ikke tilgroes med organiske materiale og derved risikerer tilstopning. HP vil desuden kunne produceres på stedet ved hjælp af elektrokemiske celler, hvilket muliggør doseringen af lokalt produceret HP. Det er uvist, om fisk kan tolerere længerevarende HP eksponeringer; i så fald kan denne praksis være en foranstaltning der benyttes i forbindelse med karantæne situationer eller når behovet for kontrol af parasitter opstår.

Tilsvarende synes det oplagt at undersøge perspektiverne for direkte produktion af ren pereddikesyre ved hjælp af samme teknologi, da det forventeligt vil kunne nedsætte driftsudgifterne, overflødiggøre transport af PE, og sikre et rent produkt uden tilstedeværelse af stabilisatorer. Der kan forudses et oplagt behov for måling af PE i lave koncentrationer – enten i form af finskalerede sticks, farvetestkit eller online PE sensorer. Udover anvendelsen i akvakultur vil dette være attraktivt i andre industrielle applikationer.

Igangværende og kommende undersøgelser skal fastlægge størrelsesordenen af HP og PE forbruget på kommercielle anlæg, ligesom robustheden af kommercielle anlægs biofiltre skal undersøges. Hvad er den faktiske koncentration fordelt i anlægget – og hvor længe opretholdes et tilstrækkeligt niveau. Kommende projekter bør også undersøge mulighederne for at forbedre driftspraksis i forbindelse med anlægsdesinfektion og geosmin kontrol ved at benytte miljøvenlige hjælpestoffer såsom HP og PE.

13. REFERENCER

- Arvidson, S.M.N., Gertsen, S., Jørgensen, G.P., Larsen, M., Mølby, A.C., Nielsen, K.M. & Pedersen, L.S. 2009. Effekt af Incimaxx Aquatic og PerAqua plus på regnbueørred (*O. mykiss*). Tredjesemester projekt ved Ålborg Universitet, rapport, p37.
- Buchmann,K., Jensen,P.B., and Kruse,K.D. 2003. Effects of sodium percarbonate and garlic extract on *Ichthyophthirius multifiliis* theronts and tomocysts: In vitro experiments. North American Journal of Aquaculture 65: 21-24.
- Dansk Akvakultur (2008) Formalin handleplan af 28. november 2008. www.danskakvakultur.dk
- Falsanisi,D., Gehr,R., Santoro,D., Dell'Erba,A., Notarnicola,M., and Liberti,L. 2006. Kinetics of PAA demand and its implications on disinfection of wastewaters. Water Quality Research Journal of Canada 41: 398-409.
- Heinecke,R.D. and Buchmann,K. 2009. Control of *Ichthyophthirius multifiliis* using a combination of water filtration and sodium percarbonate: Dose-response studies. Aquaculture 288: 32-35.
- Kitis,M. 2004. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. Environment International 30: 47-55.
- Liu, X., Roe, F., Jesaitis, A. & Lewandowski, Z. 1998. Resistance of biofilms to the catalase inhibitor 3-Amino-1,2,4-triazole. Biotechnology and bioengineering Vol. 59, 2, 1998.
- Marking, L.L., Rach,J.J., and Schreier,T.M. 1994. Evaluation of Antifungal Agents for Fish Culture. Progressive Fish-Culturist 56: 225-231.
- Møller, M. Arvin E. & Pedersen L. F. Degradation and effect of hydrogen peroxide in small-scale recirculation aquaculture system biofilters. *Aquaculture Research, In press.*
- Pedersen,L.F., Pedersen,P.B., and Sortkjaer,O. 2006. Dose-dependent decomposition rate constants of hydrogen peroxide in small-scale bio filters. Aquacultural Engineering 34: 8-15.
- Pedersen, 2009. Fate of water borne therapeutic agents and associated effects on nitrifying biofilters in recirculating aquaculture systems. Ph.d.-afhandling (ISBN: 978-87-90033-63-7) Technical University of Denmark (DTU),
- Pedersen, L.-F., Pedersen, P.B. Nielsen, J.L. & Nielsen, P.H. 2009. Peracetic acid degradation and effects on nitrification in recirculating aquaculture systems. *Aquaculture*. Vol. 296: 246-254.
- Pedersen, L.-F., Pedersen, P.B. Nielsen, J.L & Nielsen, P.H. 2010. Long term/low dose formalin exposure to small-scale recirculation aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*. Vol. 42(1): 1-7.
- Rach,J.J. and Ramsay,R.T. 2000. Analytical verification of waterborne chemical treatment regimens in Hatchery raceways. North American Journal of Aquaculture 62: 60-66.

Saez,J.A. and Bowser,P.R. 2001. Hydrogen peroxide concentrations in hatchery culture units and effluent during and after treatment. *North American Journal of Aquaculture* 63: 74-78.

Schmidt, L. J. Gaikowski M. P. & Gingerich W. H. 2006. Environmental assessment for the use of hydrogen peroxide in aquaculture for treating external fungal and bacterial diseases of cultured fish and fish eggs. USGS Report, 180 pages.

Schreier,T.M., Rach,J.J., and Howe,G.E. 1996. Efficacy of formalin, hydrogen peroxide, and sodium chloride on fungal-infected rainbow trout eggs. *Aquaculture* 140: 323-331.

Sortkjær, O. Henriksen N. H. Heinecke R. D. & Pedersen L-F. 2008. Optimering af behandlingseffekten i akvakultur. Minimering af forbrug og udledning af hjælpestoffer. Danmarks Miljøundersøgelser, AarhusUniversitet. 124 s. - Faglig rapport fra DMU nr. 659. <http://www.dmu.dk/Pub/FR659.pdf>.

Tanner,P.A. and Wong,A.Y.S. 1998. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater. *Analytica Chimica Acta* 370: 279-287.

Wagner, M., Brumelis,D. and Gehr,R. 2002. Disinfection of wastewater by hydrogen peroxide or peracetic acid: Development of procedures for measurement of residual disinfectant and application to a physicochemically treated municipal effluent. *Water Environment Research* 74: 33-50.

DTU Aqua-rapportindex

Denne liste dækker rapporter udgivet i indeværende år samt de foregående to kalenderår. Hele listen kan ses på DTU Aquas hjemmeside www.aqua.dtu.dk, hvor rapporterne findes som pdf-filer.

- Nr. 177-08 Implementering af mere selektive og skånsomme fiskerier – konklusioner, anbefalinger og perspektivering. J. Rasmus Nielsen, Svend Erik Andersen, Søren Eliassen, Hans Frost, Ole Jørgensen, Carsten Krog, Lone Grønbæk Kronbak, Christoph Mathiesen, Sten Munch-Petersen, Sten Sverdrup-Jensen og Niels Vestergaard.
- Nr. 178-08 Økosystemmodel for Ringkøbing Fjord - skarvbestandens påvirkning af fiskebestandene. Anne Johanne Dalsgaard, Villy Christensen, Hanne Nicolajsen, Anders Koed, Josianne Støttrup, Jane Grooss, Thomas Bregnballe, Henrik Løkke Sørensen, Jens Tang Christensen og Rasmus Nielsen.
- Nr. 179-08 Undersøgelse af sammenhængen mellem udviklingen af skarvkolonien ved Toftesø og forekomsten af fladfiskeyngel i Ålborg Bugt. Else Nielsen, Josianne Støttrup, Hanne Nicolajsen og Thomas Bregnballe.
- Nr. 180-08 Kunstig reproduktion af ål: ROE II og IIB. Jonna Tomkiewicz og Henrik Jarlbæk.
- Nr. 181-08 Blåmuslinge- og stillehavsøstersbestandene i det danske Vadehav 2007. Per Sand Kristensen og Niels Jørgen Pihl.
- Nr. 182-08 Kongeåens Dambrug – et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra 1. måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 183-08 Taskekrabben – Biologi, fiskeri, afsætning og forvaltningsplan. Claus Stenberg, Per Dolmer, Carsten Krog, Siz Madsen, Lars Nannerup, Maja Wall og Kerstin Geitner.
- Nr. 184-08 Tvilho Dambrug – et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra 1. måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 185-08 Erfaringsopsamling for muslingeopdræt i Danmark. Helle Torp Christensen, Per Dolmer, Hamish Stewart, Jan Bangsholt, Thomas Olesen og Sisse Redeker.
- Nr. 186-08 Smoltudvandring fra Storå 2007 samt smoltdødelighed under udvandringen gennem Felsted Kog og Nisum Fjord. Henrik Baktoft og Anders Koed.

- Nr. 187-08 Tingkæravad Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 188-08 Ejstrupholm Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 189-08 The production of Baltic cod larvae for restocking in the eastern Baltic. RESTOCK I. 2005-2007. Josianne G. Støttrup, Julia L. Overton, Sune R. Sørensen (eds.)
- Nr. 190-08 User's manual for the excel application "TEMAS" or "Evaluation Frame". Per J. Sparre.
- Nr. 191-08 Evaluation Frame for Comparison of Alternative Management Regimes using MPA and Closed Seasons applied to Baltic Cod. Per J. Sparre.
- Nr. 192-08 Assessment of Ecosystem Goods and Services provided by the Coastal Zone System Limfjord. Anita Wiethüchter.
- Nr. 193-08 Modeldambrug under forsøgsordningen. Faglig slutrapport for "Måle- og dokumentationsprojekt for modeldambrug". Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Susanne Bouttrup, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen, Anne Johanne Tang Dalsgaard og Karin Suhr.
- Nr. 194-08 Omsætning af ammonium-kvælstof i biofiltre på Modeldambrug. Karin Isabel Suhr, Per Bovbjerg Pedersen, Lars M. Svendsen, Kaare Michelsen og Lisbeth Jess Plesner.
- Nr. 195-08 Fangst, opbevaring og transport af levende danske jomfruhummere (*Nephrops norvegicus*). Preben Kristensen og Henrik S. Lund.
- Nr. 196-08 Udsætning af geddeyngel som bestandsophjælpning i danske brakvandsområder – effektivvurdering og perspektivering. Lene Jacobsen, Christian Skov, Søren Berg, Anders Koed og Peter Foged Larsen.
- Nr. 197-08 Manual to determine gonadal maturity of herring (*Clupea harengus* L) Rikke Hagstrøm Bucholtz, Jonna Tomkiewicz og Jørgen Dalskov.
- Nr. 198-08 Can alerting sounds reduce bycatch of harbour porpoise? Lotte Kindt-Larsen.

- Nr. 199-08 Udvikling af produktionsmetoder til intensivt opdræt af sandartynge. Svend Steinfeldt og Ivar Lund.
- Nr. 200-08 Opdræt af tunge (*Solea solea*) - undersøgelse af mulighederne for kommercialisering. Per Bovbjerg Pedersen, Ivar Lund, Svend Jørgen Steinfeldt, Julia Lynne Overton og Mads Nunn.
- Nr. 201-08 Produktion af vandlopper til anvendelse ved opdræt af marin fiskeyngel. Svend Steinfeldt.
- Nr. 202-09 Vurdering af markedsudsigter for akvakulturproduktion i Danmark. Erling P. Larsen, Jens Henrik Møller, Max Nielsen og Lars Ravensbeck.
- Nr. 203-09 Løjstrup Dambrug (øst) - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 204-09 Final Report of Fully Documented Fishery. Jørgen Dalskov and Lotte Kindt-Larsen.
- Nr. 205-09 Registrering af fangster i de danske kystområder med standardredskaber fra 2005-2007. Nøglefiskerrapporten 2005-2007. Claus R. Sparrevohn, Hanne Nicolajsen, Louise Kristensen og Josianne G. Støttrup.
- Nr. 206-09 Abildtrup Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 207-09 Nørå Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 208-09 Rens Dambrug - et modeldambrug under forsøgsordningen. Statusrapport for 2. måleår af monitoringsprojektet med væsentlige resultater fra første måleår. Lars M. Svendsen, Ole Sortkjær, Niels Bering Ovesen, Jens Skriver, Søren Erik Larsen, Per Bovbjerg Pedersen, Richard Skøtt Rasmussen og Anne Johanne Tang Dalsgaard.
- Nr. 209-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på europæisk østers i Nisum Bredning 2008. Per Dolmer, Helle Torp Christensen, Kerstin Geitner, Per Sand Kristensen og Erik Hoffmann.

- Nr. 210-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Løgstør Bredning 2008/2009. Per Dolmer, Helle Torp Christensen, Per Sand Kristensen, Erik Hoffmann og Kerstin Geitner.
- Nr. 211-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lovns Bredning 2008/2009. Per Dolmer, Helle Torp Christensen, Per Sand Kristensen, Erik Hoffmann og Kerstin Geitner.
- Nr. 212-09 Udvikling af kulturbanker til produktion af blåmuslinger i Limfjorden. Per Dolmer, Per Sand Kristensen, Erik Hoffmann, Kerstin Geitner, Rasmus Borgstrøm, Andreas Espersen, Jens Kjerulf Petersen, Preben Clausen, Marc Bassompierre, Alf Josefson, Karsten Laursen, Ib Krag Petersen, Ditte Tørring og Mikael Gramkow.
- Nr. 213-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lillebælt 2008/2009. Per Dolmer, Mads Christoffersen, Kerstin Geitner og Per Sand Kristensen.
- Nr. 214-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Løgstør Bredning 2009/2010. Per Dolmer, Louise K. Poulsen, Mette Blæsbjerg, Per Sand Kristensen, Kerstin Geitner, Mads Christoffersen og Nina Holm.
- Nr. 215-09 Konsekvensvurdering af fiskeri på blåmuslinger i Lovns Bredning 2009/2010. Per Dolmer, Louise K. Poulsen, Mette Blæsbjerg, Per Sand Kristensen, Kerstin Geitner, Mads Christoffersen og Nina Holm.
- Nr. 216-09 Konsekvensvurdering af fiskeri af østers i Nisum Bredning 2009/2010. Per Dolmer, Louise K. Poulsen, Mette Blæsbjerg, Per Sand Kristensen, Kerstin Geitner, Mads Christoffersen, Erik Hoffmann og Nina Holm.
- Nr. 217-10 Åle- og torskefangst ved rekreativt fiskeri i Danmark. Undersøgellesdesign og fangster i 2009. Claus R. Sparrevohn og Marie Storr-Paulsen.
- Nr. 217-10 Eel and cod catches in Danish recreational fishing. Survey design and 2009
(English version) catches. Claus R. Sparrevohn and Marie Storr-Paulsen.
- Nr. 218-10 Undersøgelse af miljøvenlige dambrugshjælpemidler til erstatning for formalin. Bedre styring og driftspraksis ved implementering af miljøvenlige dambrugshjælpemidler til erstatning for formalin. Lars-Flemming Pedersen.

DTU Aqua
Institut for Akvatiske Ressourcer
Danmarks Tekniske Universitet

Jægersborg Allé 1
2920 Charlottenlund
Tlf: 33 96 33 00
Fax: 33 96 33 33

www.aqua.dtu.dk